

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-352626

(43)Date of publication of application : 24.12.1999

(51)Int.Cl.

G03C 1/498

G03C 1/76

(21)Application number : 11-054473

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.1999

(72)Inventor : FUJIWARA ITSUO

TOTANI ICHIZO

NORO MASAKI

(30)Priority

Priority number : 10 95082 Priority date : 07.04.1998 Priority country : JP

(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTOSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the fading property of a dye and the water resistance of a processed image.

SOLUTION: Relating to a heat developable photosensitive material having at least one layer of a photosensitive layer on a supporting body, at least one layer of a non-photosensitive layer containing (I) a dye or the salt capable of being bleached by a base and (II) a binder is provided and at least one layer of the non-photosensitive layer and the adjacent non-photosensitive layer contains (III) a basic precursor and (IV) a material capable of decreasing the m.p. by $\geq 3^\circ$ C (deg) by being mixed with the basic precursor.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-352626

(43)公開日 平成11年(1999)12月24日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 C 1/498
1/76

識別記号

3 5 1

F I

G 0 3 C 1/498
1/76

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 44 頁)

(21)出願番号 特願平11-54473

(22)出願日 平成11年(1999)3月2日

(31)優先権主張番号 特願平10-95082

(32)優先日 平10(1998)4月7日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 藤原 逸夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 戸谷 市三

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 野呂 正樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱現像感光材料

(57)【要約】

【課題】 染料の消色性、処理済み画像の耐水性を改良する。

【解決手段】 支持体上に少なくとも一層の感光性層を有する熱現像感光材料において、(i)塩基により漂白可能な染料またはその塩と(ii)バインダーを含む少なくとも一層の非感光性層を有し、この非感光性層およびその隣接非感光性層のうちの少なくとも一層が、(iii)塩基プレカーサーおよび(iv)この塩基プレカーサーと混合すると融点を3°C (deg)以上降下させる物質を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

* [式(I)中、R⁰¹およびR⁰²はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。但し、式(I)で表される化合物はカルボキシル基またはカルボキシル基の塩を置換基として有しない。]

【請求項5】 ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤およびバインダーを含む請求項1～4のいずれかの熱現像感光材料。

【請求項6】 塩基により漂白可能な染料またはその塩を含む少なくとも一層の非感光性層を有し、この非感光性層およびその隣接非感光性層のうちの少なくとも一層が、(iii)塩基プレカーサーおよび(iv)この塩基プレカーサーと混合すると融点を3°C(deg)以上降下させる物質を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

10

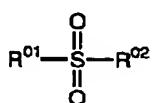
【請求項7】 (iii) 塩基プレカーサーおよび(iv)この塩基プレカーサーと混合すると融点を3°C(deg)以上降下させる物質を共分散して含有させる請求項1の熱現像感光材料。

【請求項8】 (iii) 塩基プレカーサーおよび(iv)この塩基プレカーサーと2種類以上を混合して融点を3°C(deg)以上降下させる物質を共分散して含有させる請求項2の熱現像感光材料。

【請求項9】 支持体上に少なくとも一層の感光性層を有する熱現像感光材料において、下記式(I)で表される化合物を含有する非感光性層を有することを特徴とする熱現像感光材料。

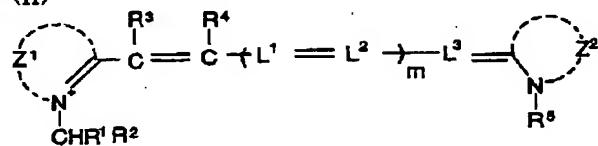
【化1】

式(I)



*

式(II)



[式(II)中、R¹は電子吸引性基を表し、R²は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R³およびR⁴は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、-NR⁶R⁷、-OR⁶または-SR⁷を表し、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁵は、脂肪族基を表し、L¹、L²およびL³は、それぞれ独立に、置換されていてもよいメチルであって、メチルの置換基が結合して不飽和脂肪族環または不飽和複素環を形成してもよい。Z¹およびZ²は、それぞれ独立に5員または6員の含窒素複素環を形成する原子団であって、含窒素複素環には芳香族環が縮合していてもよく、含窒素複素環およびその縮合環は置換基を有していてもよい。mは、0、1、2または3を表す。]

【請求項10】 前記塩基プレカーサーが二酸塩基のプレカーサーである請求項1～9のいずれかの熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱現像感光材料に関するものであり、染料の消色に優れ、処理済み画像の耐水性に優れた熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱現像感光材料は既に古くから提案されており、例えば、米国特許3152904号、同345

40 7075号の各明細書およびB.シェリー(Shely)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシング・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials)Nebblette第8版、スタージ(Sturge)、V.ウォルワース(Walworth)、A.シェップ(Shepp)編集、第2頁、1996年)に記載されている。熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩(例、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感

光材料は、画像露光後、高温（例えば80°C以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。

【0003】熱現像処理は、湿式現像処理における処理液が不要であり、簡易かつ迅速に処理できるとの利点がある。しかし、写真技術の分野では依然として、湿式現像処理による画像形成方法が主流である。それは熱現像処理には、湿式現像処理にはない未解決の問題が残っているからである。

【0004】写真感光材料には、フィルター、ハレーション防止やイラジエーション防止の目的で、染料を添加することが普通である。染料は、非感光性層に添加され、画像露光において機能する。機能が終了した染料が写真感光材料中に残存すると、形成される画像が染料により着色されてしまう。従って、現像処理において写真感光材料から染料を除去する必要がある。湿式現像処理では、処理液により簡単に、写真感光材料から染料を除去することができる。これに対して、熱現像処理では、染料の除去が非常に困難（実質的に不可能）である。

【0005】近年の写真技術、特に医療用写真や印刷用写真の技術分野では、簡易かつ迅速な現像処理が求められている。しかし、湿式現像処理の改良は、ほぼ限界に達している。そのため、医療用写真や印刷用写真の技術分野では、熱現像処理による画像形成方法が改めて注目されるようになっている。

【0006】熱現像処理では染料の除去が非常に困難であるとの問題に対しては、熱現像処理における加熱で染料を消色する方法が提案されている。例えば、米国特許5135842号には、特定の構造を有するポリメチン染料を加熱により消色する方法が開示されている。米国特許5314795号、同5324627号、同5384237号には、カルバニオン発生剤を用いて、ポリメチン染料を加熱することにより消色する方法が開示されている。

【0007】しかしながら、従来の方法では消色が不十分で所望の時間内では十分透明にならないか、または消色が早い場合には処理後の耐水性に難があった。すなわち、誤って水滴を落としたり高温下の条件下に保存された場合には透明性が消失してムラになるなどの問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、熱現像処理における加熱で染料を消色する際に、消色速度を高めると共に塗膜の耐水性を向上させた熱現像感光材料を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記

（1）～（10）により達成された。

（1）支持体上に少なくとも一層の感光性層を有する熱現像感光材料において、（i）塩基により漂白可能な染料またはその塩と（ii）バインダーを含む少なくとも一層の非感光性層を有し、この非感光性層およびその隣接非感光性層のうちの少なくとも一層が、（iii）塩基プレカーサーおよび（iv）この塩基プレカーサーと混合すると融点を3°C（deg）以上降下させる物質を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

（2）（iii）塩基プレカーサーおよび（iv）この塩基プレカーサーと混合すると融点を3°C（deg）以上降下させる物質を共分散して含有させる上記（1）の熱現像感光材料。

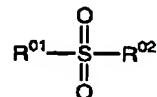
（3）（iii）塩基プレカーサーおよび（iv）この塩基プレカーサーと2種類以上を混合して融点を3°C（deg）以上降下させる物質を共分散して含有させる上記（2）の熱現像感光材料。

（4）支持体上に少なくとも一層の感光性層を有する熱現像感光材料において、下記式（I）で表される化合物を含有する非感光性層を有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0010】

【化3】

式（I）



【0011】【式（I）中、R⁰¹およびR⁰²はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。ただし、式（I）で表される化合物はカルボキシル基またはカルボキシル基の塩を置換基として有しない。】

（5）ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤およびバインダーを含む上記（1）～（4）のいずれかの熱現像感光材料。

（6）塩基により漂白可能な染料またはその塩を含む少なくとも一層の非感光性層を有し、この非感光性層およびその隣接非感光性層のうちの少なくとも一層が、塩基プレカーサーおよび式（I）で表される化合物を含有する上記（4）または（5）の熱現像感光材料。

（7）塩基プレカーサーおよび式（I）で表される化合物を共分散して含有させる上記（6）の熱現像感光材料。

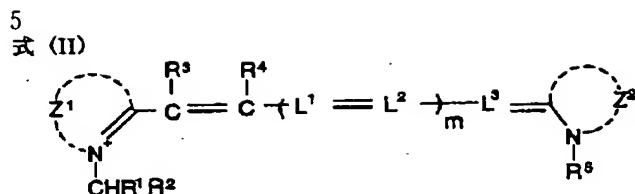
（8）前記非感光性層およびその隣接非感光性層が支持体に対して前記感光性層と反対側の面にある上記

（1）～（7）のいずれかの熱現像感光材料。

（9）前記塩基により漂白可能な染料またはその塩が下記式（II）で表されるシアニン染料である上記（1）～（8）のいずれかの熱現像感光材料。

【0012】

【化4】



【0013】[式 (II) 中、R¹ は電子吸引性基を表し、R² は水素原子、脂肪族基または芳香族基表し、R³ およびR⁴ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、-NR⁶R⁷、-OR⁶ または-SR⁷ を表し、R⁶ およびR⁷ は、それぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁵ は、脂肪族基を表し、L¹、L² およびL³ は、それぞれ独立に、置換されていてもよいメチンであって、メチンの置換基が結合して不飽和脂肪族環または不飽和複素環を形成してもよい。Z¹ およびZ² は、それぞれ独立に5員または6員の含窒素複素環を形成する原子団であって、含窒素複素環には芳香族環が縮合していてもよく、含窒素複素環およびその縮合環は置換基を有してもよい。mは、0、1、2または3を表す。]

(10) 前記塩基プレカーサーが二酸塩基のプレカーサーである上記(1)～(9)のいずれかの熱現像感光材料。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における塩基プレカーサーと混合すると融点を3°C (deg)以上降下させる物質(以下、融点降下剤と呼ぶ)は、塩基プレカーサーとの混合物の融点が塩基プレカーサー単独の融点よりも3°C以上低くなるもので、3～20°C低くなるものがより好ましく、5～15°C低くなるものが更に好ましい。塩基プレカーサーと融点降下剤の2種の粉末を乳鉢で混合し、そのサンプルについて示差走査熱量測定(DSC)などを行えば、融点の変化が観察できる。融点降下剤は2種類以上を同時に併用してもよい。

【0015】また、融点降下剤は、1種類の化合物で融点を3°C(deg)以上降下させる物質でもよく、2種類以上の化合物を用いることではじめて融点を3°C以上降下させることになる場合でもよい。

【0016】その添加方法は塩基プレカーサーとの混合物の共分散物として添加することが好ましく、特に固体微粒子分散物として添加することが好ましい。この場合の微粒子の平均粒径は0.03～0.3μmであることが好ましい。

【0017】このような目的に用いられる融点降下剤は、上に記したような条件を満たす化合物であれば特に制限はない。その中では融点が塩基プレカーサーと同じまたはそれよりも高いものが好ましく、50°C～200°Cの融点を有するものがより好ましく、70°C～150°Cの融点を有するものが更に好ましい。本発明において、塩基基

レカーサーと融点降下剤は任意の割合で使用でき、またこうした融点降下剤は塩基に対して安定であるものがより好ましい。

【0018】この条件を満たす化合物としては、例えば一般に熱溶剤として使用される化合物が利用できる。具体的にはワックス類(例えばパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、脂肪酸アミドワックス、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアロアミドなど)、アミド類(例えばベンズアミド、N-メチルベンズアミド、脂肪酸アミド、アセト酢酸アリドなど)、スルホンアミド類(例えばp-トルエンスルホンアミド、N-メチルベンゼンスルホンアミドなど)、カルボン酸エステル類(例えば安息香酸フェニル、ジメチルテレフタレート、ジフェニルフタレートなど)、アリールニトリル類、フェノール誘導体(例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンなど)、ナフトール誘導体(例えばベンジル-1-ナフチルエーテル、フェノキシ酢酸-2-ナフチルエステルなど)、アルコール類(例えばソルビトルなど)、尿素誘導体(例えばN-メチル尿素、N-フェニル尿素、N,N-ジメチル-N'-フェニル尿素など)、ウレタン類(フェニルカルバモニルオキシデカン、p-トリルカルバモイルオキシベンゼンなど)、置換ビフェニル類(例えば4-(2-フェニルエトキシ)ビフェニル、ビフェニルフェニルメタン、4-アセチルオキシビフェニルなど)、エーテル類(例えば1,2-ジフェノキシエタン、1,4-ビス(p-トリルオキシ)ブタンなど)、チオエーテル類(例えば1,2-ビス(p-メトキシフェニルチオ)エタンなど)、芳香族炭化水素類(例えばビベンジル、ビフェニル、トリフェニルメタンなど)、ベンゾトリアゾール誘導体(2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4',6'-ジ-tert-ペンチルフェニル)ベンゾトリアゾールなど)、スルホン類(例えばジフェニルスルホン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、4-クロロフェニル(フェニル)スルホン、4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニルメタン、メタンスルホニルベンゼンなど)などが挙げられる。

【0019】この中ではアミド類、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体およびスルホン類がより好ましく、前記式(I)で示されるスルホン類が最も好ましい。

【0020】式(I)について詳細に説明する。「脂肪族基」とは、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル

基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基または置換アラルキル基を意味する。本発明ではアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基または置換アラルキル基が好ましく、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基または置換アラルキル基が更に好ましい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。

【0021】アルキル基の炭素原子数は、1乃至30であることが好ましく、1乃至20であることがより好ましく、1乃至15であることが更に好ましい。置換アルキル基のアルキル部分は、アルキル基と同様である。

【0022】アルケニル基およびアルキニル基の炭素原子数は、2乃至30であることが好ましく、2乃至20であることがより好ましく、2乃至15であることが更に好ましい。置換アルケニル基のアルケニル部分および置換アルキニル基のアルキニル部分は、それぞれアルケニル基およびアルキニル基と同様である。

【0023】「芳香族基」とは、アリール基または置換アリール基を意味する。アリール基の炭素原子数は、6乃至30であることが好ましく、6乃至20であることがより好ましく、6乃至15であることが更に好ましい。置換アリール基のアリール部分は、アリール基と同様である。

【0024】「複素環基」とは、5員または6員の、複素環または置換複素環基を意味する。置換複素環基の複素環部分は、複素環基と同様である。

【0025】複素環基の例としては、複素環としてピロール、インドール、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、インドリジン、キノリン、カルバゾール、フェノチアジン、インドリン、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、チアジアジン、ピラン、チオピラン、オキサジアゾール、ベンゾキノリン、チアジアゾール、ピロチアゾール、ピロロピリダジン、テトラゾール、オキサゾール、クマリン、およびクロマンなどを挙げることができる。これらはそれぞれ置換基を有していてもよい。

【0026】上述した各基が有してもよい置換基はカルボキシル基、およびカルボキシル基の塩以外であれば特に制限はない。置換基としては例えば、炭素数1~20のスルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、n-オクタンスルホンアミド）、炭素数0~20のスルファモイル基（例えば無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ブチルスルファモイル）、炭素数2~20のスルホニルカルバモイル基（例えばメタンスルホニルカルバモイル、プロパンスルホニルカルバモイル、ベンゼンスルホニルカルバモイル）、炭素数1~20のアシルスルファモイル基（例えばアセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル）、炭素数1~20の鎖

状または環状のアルキル基（例えばメチル、エチル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、ベンジル、4-カルボキシベンジル、2-ジエチルアミノエチル）、炭素数2~20のアルケニル基（例えばビニル、アリル）、炭素数1~20のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ブロキシ）、ハロゲン原子（例えばF、Cl、Br）、炭素数0~20のアミノ基（例えば無置換のアミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ）、炭素数2~20のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、炭素数1~20のアミド基（例えばアセトアミド、ベンズアミド）、炭素数1~20のカルバモイル基（例えば無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル）、炭素数6~20のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、4-カルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、3-ベンゾイルアミノフェニル）、炭素数6~20のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、3-メチルフェノキシ、ナフトキシ）、炭素数1~20のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、オクチルチオ）、炭素数6~20のアリールチオ基（例えばフェニルチオ、ナフチルチオ）、炭素数1~20のアシル基（例えばアセチル、ベンゾイル、4-クロロベンゾイル）、炭素数1~20のスルホニル基（例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル）、炭素数1~20のウレイド基（例えばメチルウレイド、フェニルウレイド）、炭素数2~20のアルコキシカルボニルアミノ基（例えばメトキシカルボニルアミノ、ヘキシルオキシカルボニルアミノ）、シアノ基、水酸基、ニトロ基、複素環基（例えば5-エトキシカルボニルベンゾオキサゾール環、ピリジン環、スルホラン環、フラン環、ピロール環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン環）などを挙げることができる。

【0027】R⁰¹としては芳香族基が好ましく、置換アリール基の置換基としてより好ましいものとしては、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、置換もしくは無置換のカルバモイル基、ハロゲン原子が挙げられる。置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、スルホニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子が更に好ましく、置換もしくは無置換のアルキル基、スルホニル基、ハロゲン原子が最も好ましい。

【0028】R⁰²としては脂肪族基または芳香族基が好ましい。R⁰²が脂肪族である場合にはアルキル基、置換アルキル基、アラルキル基または置換アラルキル基であることがより好ましく、アルキル基、アラルキル基であることが更に好ましい。

【0029】またR⁰²が芳香族基である場合には、置換

(6)

特開平11-352626

9

10

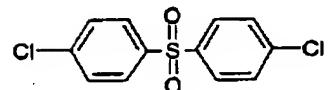
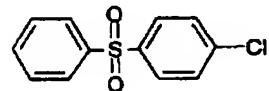
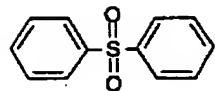
アリール基の置換基としてより好ましいものとしては、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、置換もしくは無置換のカルバモイル基、ハロゲン原子が挙げられる。置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、スルホニル基、アルコキシ基、ハロゲン原子が更に好ましく、置換もしくは無置換のアルキル基、スルホニル基、ハロゲン原子が最も好ましい。

【0030】融点降下剤は塩基プレカーサーの1重量%以上500重量%以下で用いるのが好ましく、5重量%以上200重量%以下で用いるのがさらに好ましい。

【0031】以下に式(I)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるわけではない。

【0032】

【化5】



【0033】

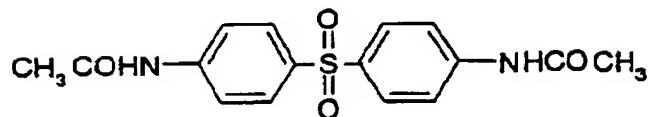
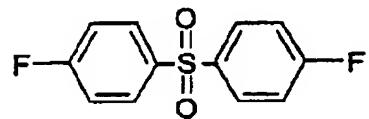
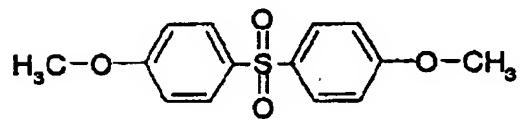
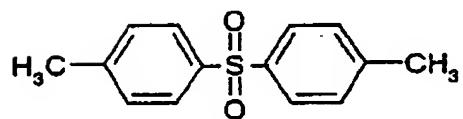
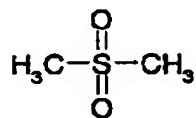
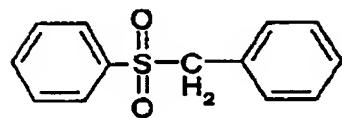
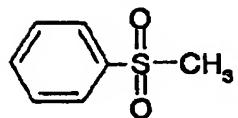
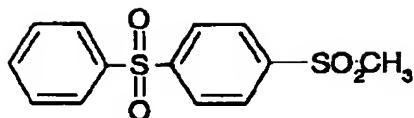
【化6】

(7)

11

特開平 11-352626

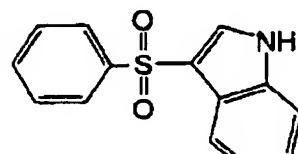
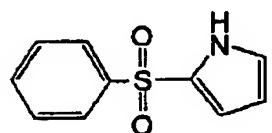
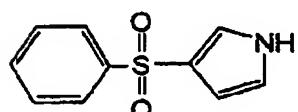
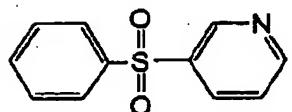
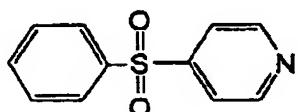
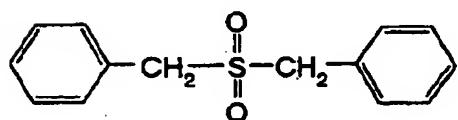
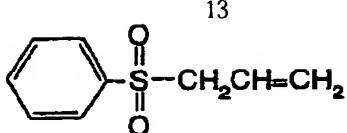
12



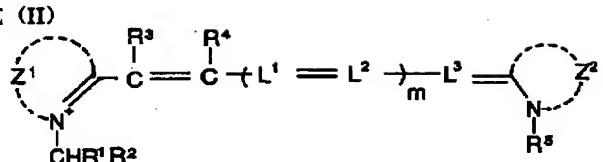
【0034】

【化7】

40



式 (II)



【0037】式(II)中、R¹ は電子吸引性基を表し、R² は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R³ およびR⁴ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、-NR⁶ R⁷、-OR⁶ または-SR⁷ を表し、R⁶ およびR⁷ は、それぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基を表し、R⁵ は、脂肪族基を表し、L¹、L² およびL³ は、それぞれ独立に、置換されていてもよいメチルであって、メチルの置換基が結合して不飽和脂肪族環または不飽和複素環を形成して

* 【0035】本発明で用いられる塩基により漂白可能な染料またはその塩（以下、消色染料ということあり。）は好ましくは式(II)で表されるシアニン染料またはその塩である。

【0036】

【化8】

もよい。Z¹ およびZ² は、それぞれ独立に5員または6員の含窒素複素環を形成する原子団であって、含窒素複素環には芳香族環が縮合していてもよく、含窒素複素環およびその縮合環は置換基を有していてもよい。m は、0、1、2または3を表す。

【0038】式(II)について詳細に説明する。式(II)中、R¹ は電子吸引性基を表し、その程度としてはハメットの置換基定数 σ 。（例えばChem. Rev., 91, 165(1991)に記載されている）が0.3以上1.5以下のものが好ま

しく、 $-C(=O)R^{11}$ 、 $-SO_pR^{12}$ で表される置換基、シアノ基が挙げられ、 $-C(=O)R^{11}$ が好ましい。 R^{11} は水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-OR^{13}$ 、 $-SR^{13}$ 、または $-NR^{13}R^{14}$ を表し、 R^{12} は脂肪族基、芳香族基、 $-OR^{13}$ 、または $-NR^{13}R^{14}$ を表し、 p は1または2を表す。ここで R^{13} 、 R^{14} はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、または芳香族基であるか、あるいは R^{13} と R^{14} とが結合して含窒素複素環を形成する。 R^1 として更に好ましくは $-C(=O)R^{11}$ であり、そのうち R^{11} が $-OR^{13}$ または $-NR^{13}R^{14}$ のものがより好ましく、感光材料の保存性の点で $-NR^{13}R^{14}$ が最も好ましい。

【0039】「脂肪族基」とは、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基または置換アラルキル基を意味する。本発明ではアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基または置換アラルキル基が好ましく、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基または置換アラルキル基が更に好ましい。環状脂肪族基よりも鎖状脂肪族基が好ましい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至30であることが好ましく、1乃至20であることがより好ましく、1乃至15であることが更に好ましい。置換アルキル基のアルキル部分は、アルキル基と同様である。

【0040】アルケニル基およびアルキニル基の炭素原子数は、2乃至30であることが好ましく、2乃至20であることがより好ましく、2乃至15であることが更に好ましい。置換アルケニル基のアルケニル部分および置換アルキニル基のアルキニル部分は、それぞれアルケニル基およびアルキニル基と同様である。

【0041】「芳香族基」とは、アリール基または置換アリール基を意味する。アリール基の炭素原子数は、6乃至30であることが好ましく、6乃至20であることがより好ましく、6乃至15であることが更に好ましい。置換アリール基のアリール部分は、アリール基と同様である。

【0042】上述した各基が有してもよい置換基には特に制限はない。例えばカルボキシル基（塩になっていてもよい）、スルホ基（塩になっていてもよい）、炭素数1~20のスルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、n-オクタンスルホンアミド）、炭素数0~20のスルファモイル基（例えば無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ブチルスルファモイル）、炭素数2~20のスルホニルカルバモイル基（例えばメタンスルホニルカルバモイル、プロパンスルホニルカルバモイル、ベンゼンスルホニルカルバモイル）、炭素数1~20のアシルスルファモイル基（例えばアセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル）、炭素数1~20の鎖状または環状のアルキル基（例えばメチル、エチ-

ル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、ベンジル、4-カルボキシベンジル、2-ジエチルアミノエチル）、炭素数2~20のアルケニル基（例えばビニル、アリル）、炭素数1~20のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ブロキシ）、ハロゲン原子（例えばF、Cl、Br）、炭素数0~20のアミノ基（例えば無置換のアミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ）、炭素数2~20のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、炭素数1~20のアミド基（例えばアセトアミド、ベンズアミド、4-クロロベンズアミド）、炭素数1~20のカルバモイル基（例えば無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル、ベンゾイミダゾール-2-オンカルバモイル）、炭素数6~20のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、4-カルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、3-ベンゾイルアミノフェニル）、炭素数6~20のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、3-メチルフェノキシ、ナフトキシ）、炭素数1~20のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、オクチルチオ）、炭素数6~20のアリールチオ基（例えばフェニルチオ、ナフチルチオ）、炭素数1~20のアシル基（例えばアセチル、ベンゾイル、4-クロロベンゾイル）、炭素数1~20のスルホニル基（例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル）、炭素数1~20のウレイド基（例えばメチルウレイド、フェニルウレイド）、炭素数2~20のアルコキシカルボニルアミノ基（例えばメトキシカルボニルアミノ、ヘキシルオキシカルボニルアミノ）、シアノ基、水酸基、ニトロ基、複素環基（複素環として例えば5-エトキシカルボニルベンゾオキサゾール環、ピリジン環、スルホラン環、フラン環、ピロール環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン環、フタルイミド環、テトラクロロフタルイミド環、ベンゾイソキノリンジオン環）などを挙げることができる。

【0043】式(II)において、 R^2 は水素原子、脂肪族基または芳香族基である。脂肪族基と芳香族基の定義は前述した通りである。 R^2 は水素原子または脂肪族基であることが好ましく、水素原子またはアルキル基であることがより好ましく、水素原子または炭素数が1乃至15のアルキル基であることが更に好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0044】式(II)において、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、 $-NR^6R^7$ 、 $-OR^6$ または $-SR^7$ である。 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基である。脂肪族基と芳香族基の定義は前述した通りである。 R^3 および R^4 は、水素原子または脂肪族基であることが好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキ

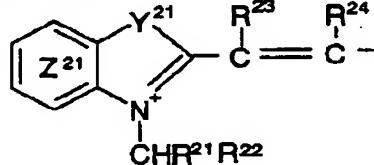
基、アラルキル基または置換アラルキル基であることがより好ましく、水素原子、アルキル基またはアラルキル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0045】式(II)において、R⁵は、脂肪族基である。脂肪族基の定義は前述した通りである。R⁵は、置換アルキル基であることが好ましい。合成が容易との観点では、R⁵は、-CHR¹R²と同じ定義を有する置換アルキル基であることが特に好ましい。

【0046】式(II)において、L¹、L²およびL³は、それぞれ独立に、置換されていてもよいメチルである。メチルの置換基の例には、ハロゲン原子、脂肪族基および芳香族基が含まれる。脂肪族基と芳香族基の定義は前述した通りである。メチルの置換基が結合して不飽和脂肪族環または不飽和複素環を形成してもよい。不飽和複素環よりも、不飽和脂肪族環の方が好ましい。形成する環は、6員環または7員環であることが好ましく、シクロヘプテン環またはシクロヘキセン環であることがさらに好ましい。メチルは、無置換であるか、あるいはシクロヘプテン環またはシクロヘキセン環を形成することが特に好ましい。

【0047】式(II)において、Z¹およびZ²は、それぞれ独立に5員または6員の含窒素複素環を形成する*

式(IIa)



【0050】式(IIa)において、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、L²¹、L²²、L²³およびm₁はそれぞれ式(II)におけるR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、L¹、L²、L³およびmと同じ定義を有する。

【0051】また式(IIa)において、Y²¹およびY²²は、それぞれ独立に、-CR²⁶R²⁷、-NR²⁶-、-O-、-S-または-Se-である。R²⁶およびR²⁷はそれぞれ独立に水素原子または脂肪族基であり、互いに結合して環を形成してもよい。脂肪族基はアルキル基または置換アルキル基であることが特に好ましい。

【0052】式(IIa)において、ベンゼン環Z²¹およ

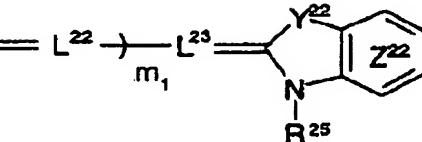
18

* 原子団である。含窒素複素環の例には、オキサゾール環、チアゾール環、セレナゾール環、ピロリン環、イミダゾール環およびピリジン環などが含まれる。6員環よりも5員環の方が好ましい。含窒素複素環には、芳香族環(ベンゼン環、ナフタレン環)が縮合していてもよい。含窒素複素環およびその縮合環は置換基を有していてよい。置換基は前で定義したとおりである。式(II)において、m₁は、0、1、2または3である。

【0048】式(II)で表わされるシアニン染料は、アニオンと塩を形成して用いることが好ましい。式(II)で表わされるシアニン染料が置換基として、カルボキシルやスルホのようなアニオン性基を有する場合は、染料が分子内塩を形成することができる。それ以外の場合は、シアニン染料は、分子外のアニオンと塩を形成することが好ましい。アニオンは一価または二価であることが好ましく、一価であることがさらに好ましい。アニオンの例には、ハロゲンイオン(C1⁻、Br⁻、I⁻)、p-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン、1,5-ジスルホナフタレンジアニオン、PF₆⁻、BF₄⁻およびClO₄⁻が含まれる。好ましいシアニン染料は、下記式(IIa)で表わされる。

【0049】

【化9】



30 びZ²²には、他のベンゼン環が縮合しててもよい。ベンゼン環Z²¹、Z²²およびそれらの縮合環は置換基を有していてよい。置換基は前で定義したとおりである。

【0053】式(IIa)において、m₁は、0、1、2または3である。式(IIa)で表わされるシアニン染料は、アニオンと塩を形成して用いることが好ましい。塩の形成については、式(II)で説明したとおりである。

【0054】以下に染料の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0055】

【化10】

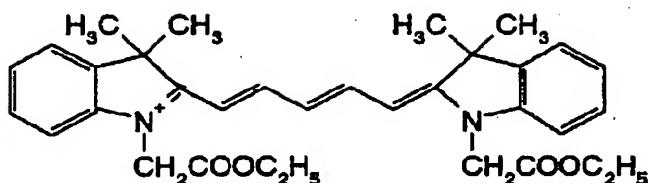
(11)

特開平 11-352626

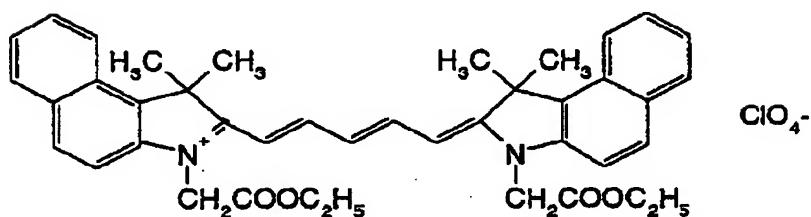
19

20

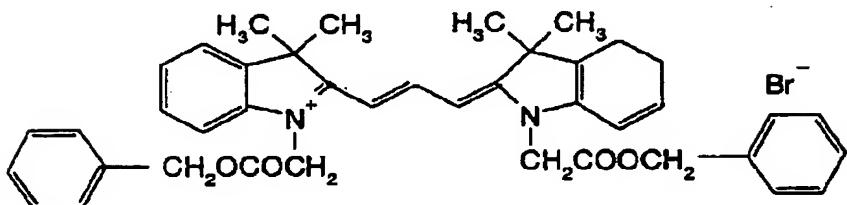
(1)



(2)



(3)

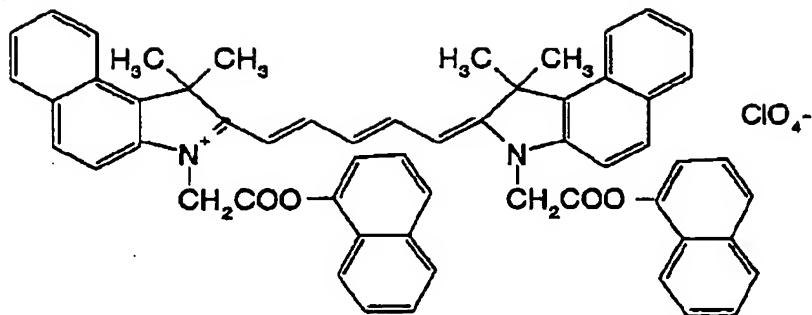


【0056】

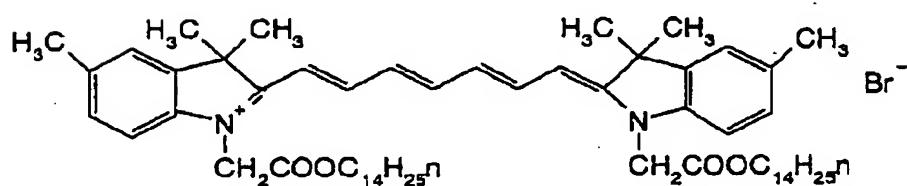
【化11】

21
(4)

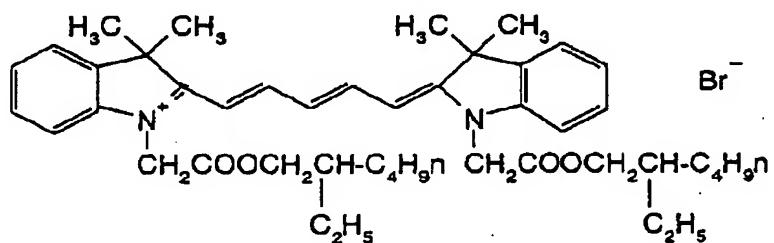
22



(5)



(6)



【0057】

【化12】

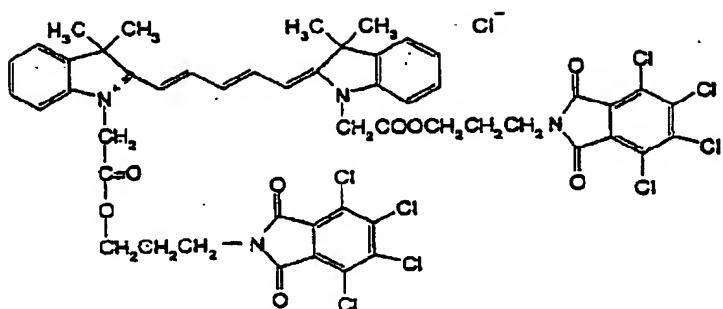
(13)

特開平11-352626

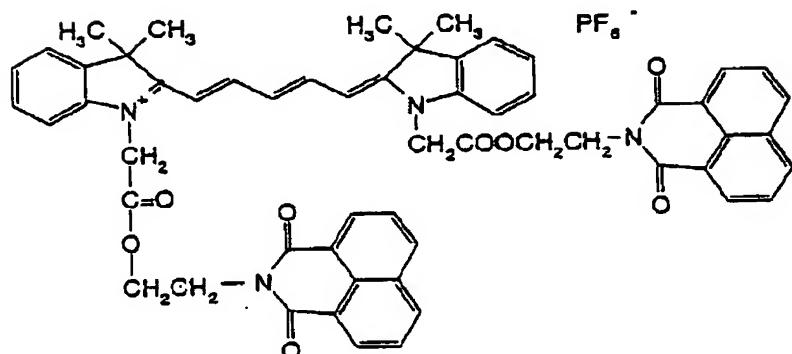
23

24

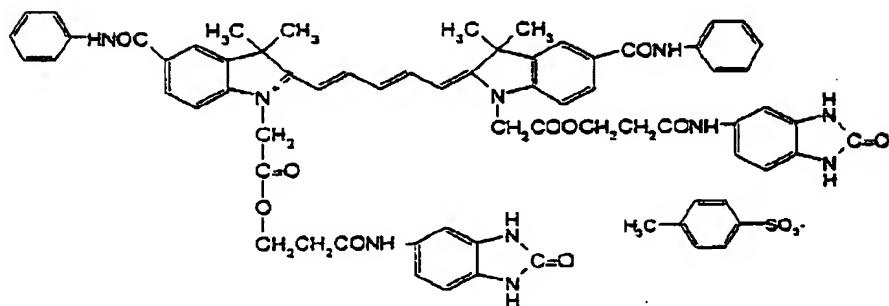
(7)



(8)



(9)



【0058】

【化13】

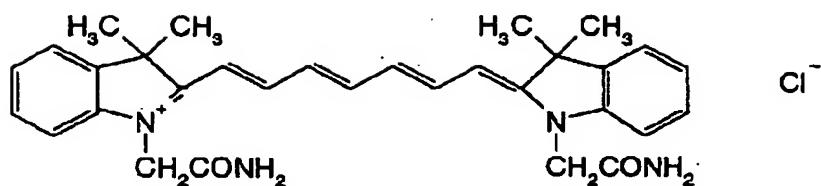
(14)

特開平11-352626

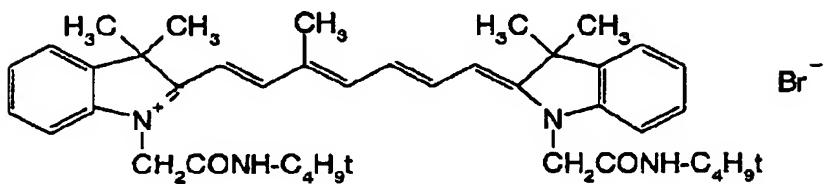
26

(10)

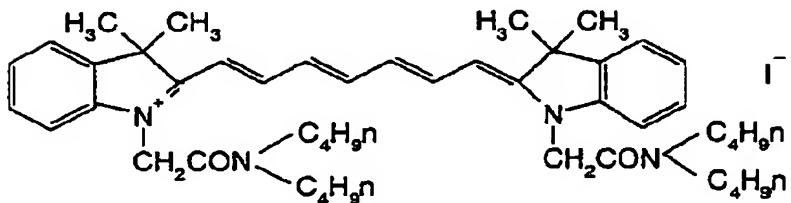
25



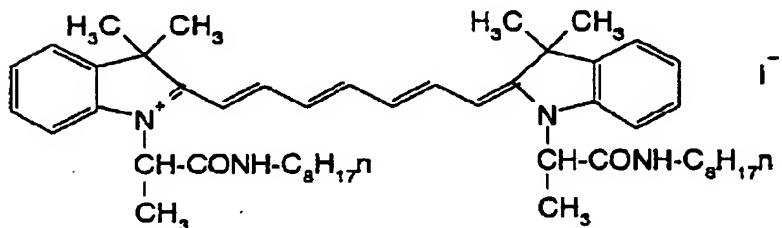
(1 1)



(12)



(13)



【0059】

【化 1 4】

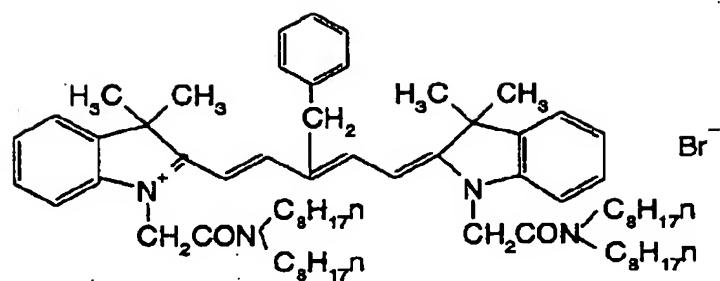
(15)

特開平 11-352626

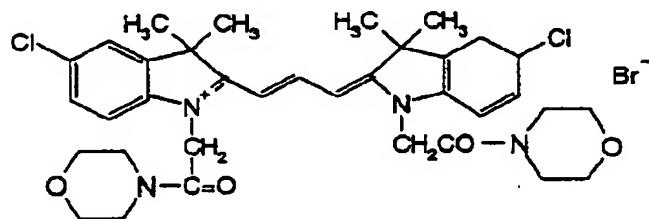
27

28

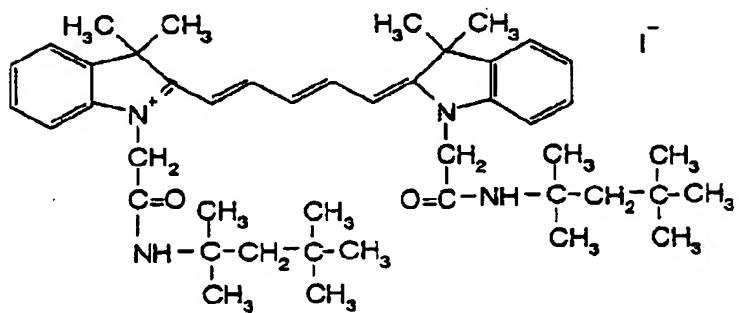
(14)



(15)



(16)



【0060】

【化15】

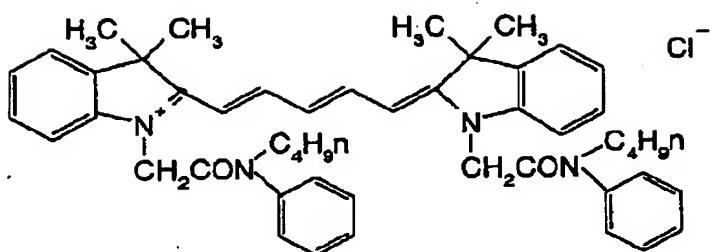
(16)

特開平 11-352626

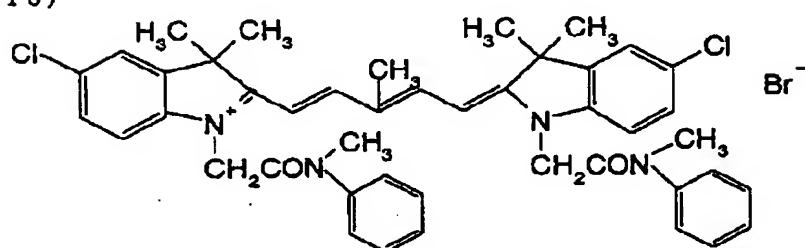
29

30

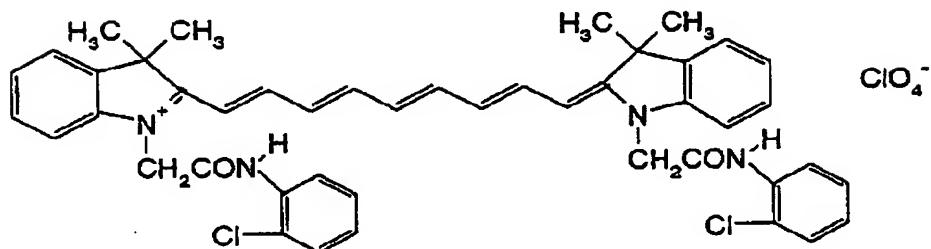
(17)



(18)



(19)



【0061】

【化16】

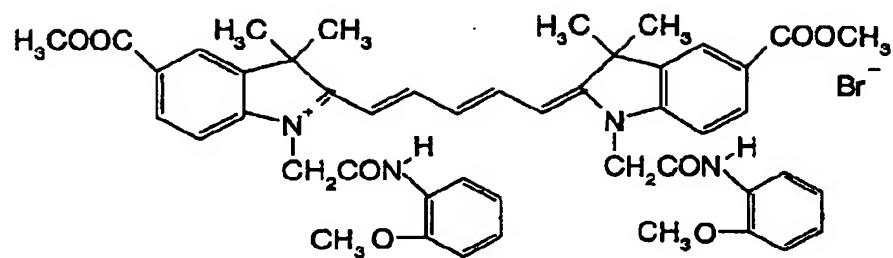
(17)

特開平11-352626

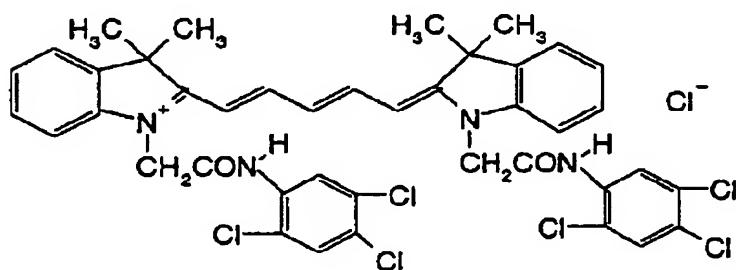
32

(20)

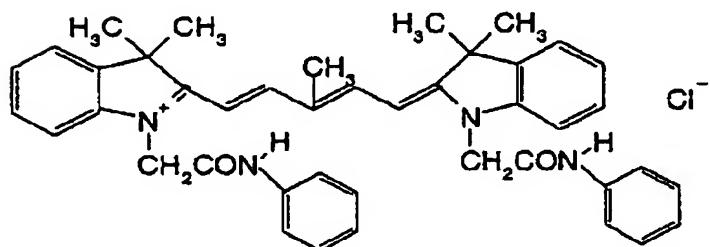
31



(21)



(22)



【0062】

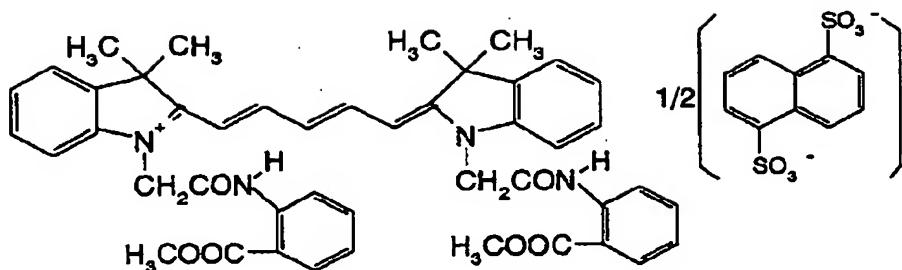
【化 17】

(18)

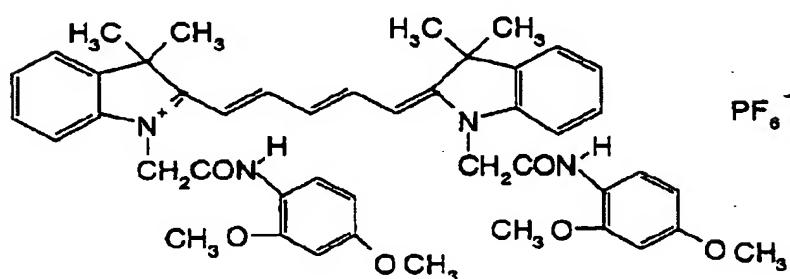
特開平11-352626

(23) 33

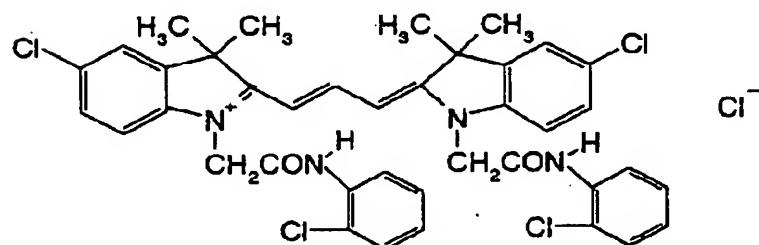
34



(24)



(25)



【0063】

【化18】

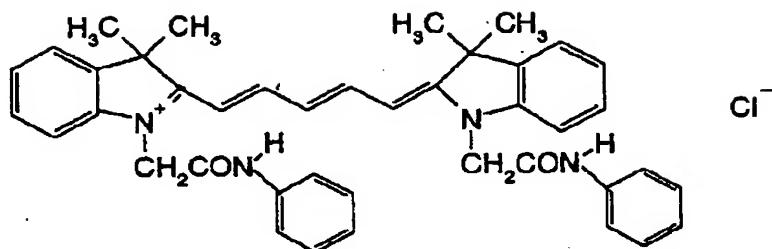
(19)

特開平 11-352626

36

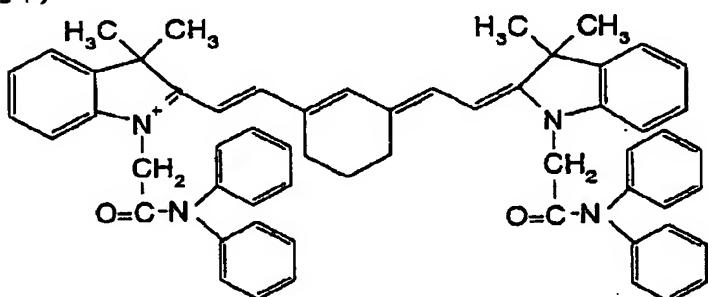
(26)

35



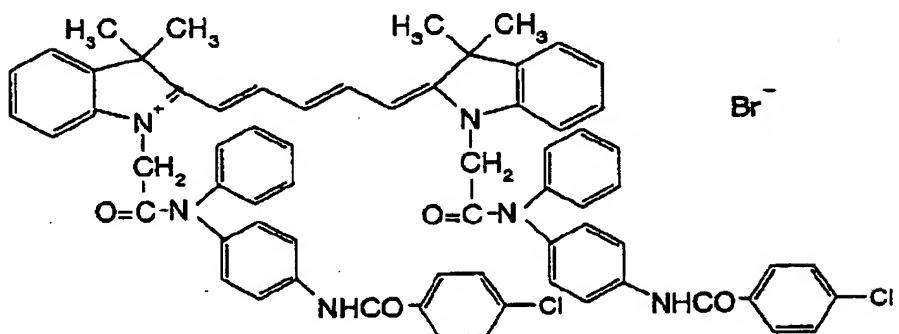
(27)

BF4-



(28)

Br-



【0064】

【化19】

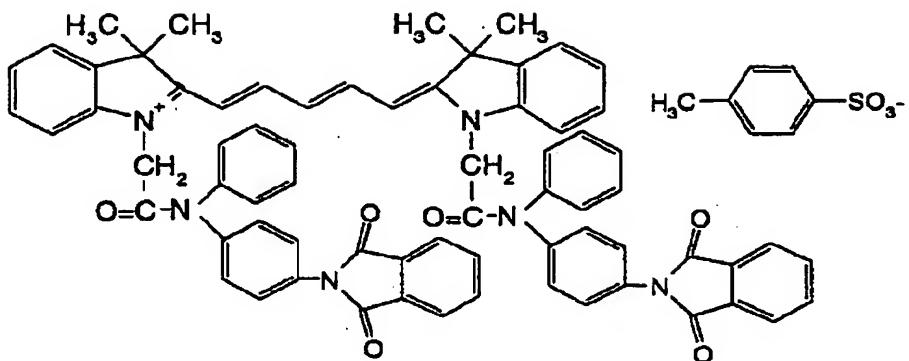
(20)

特開平11-352626

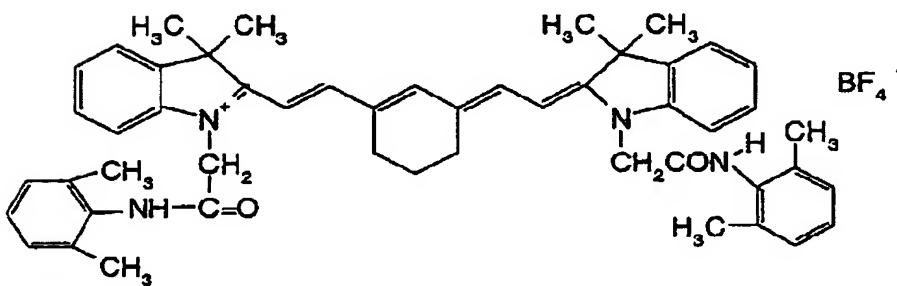
37

38

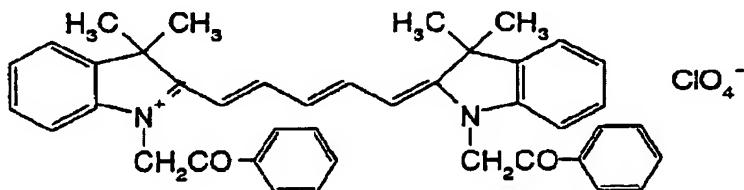
(29)



(30)



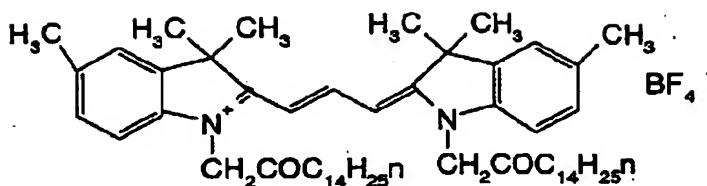
(31)



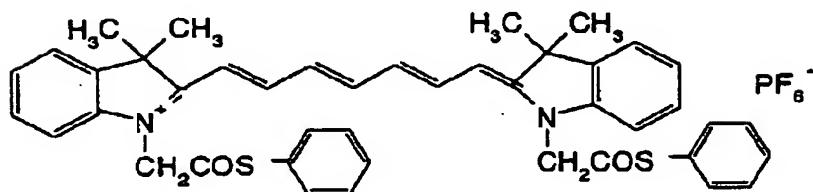
【0065】

【化20】

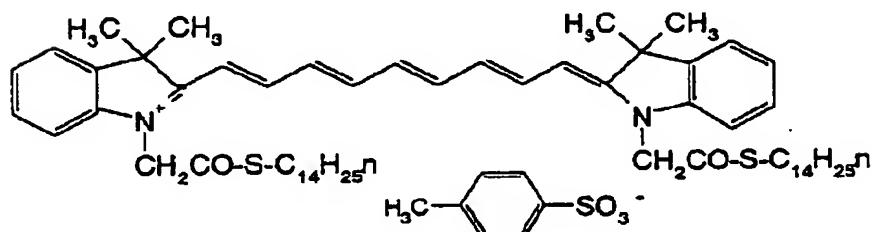
(32)



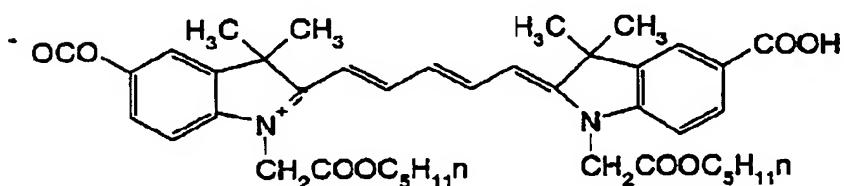
(33)



(34)



(35)



【0066】

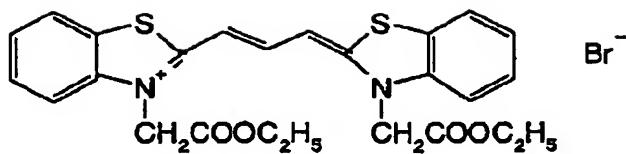
【化21】

(22)

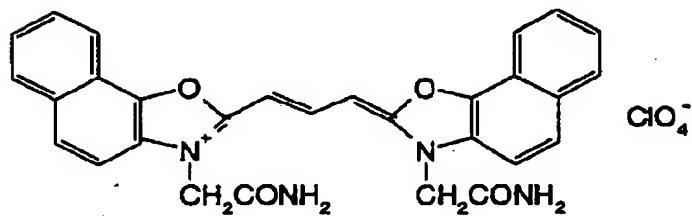
特開平 11-352626

(36) 41

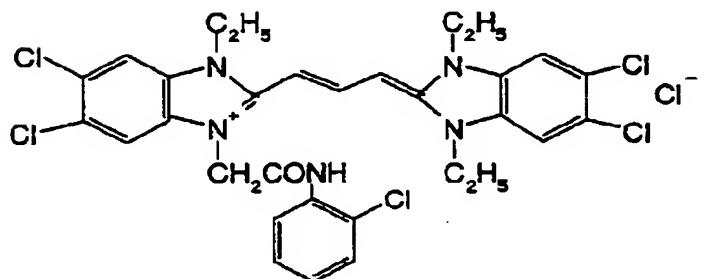
42



(37)



(38)



【0067】

【化22】

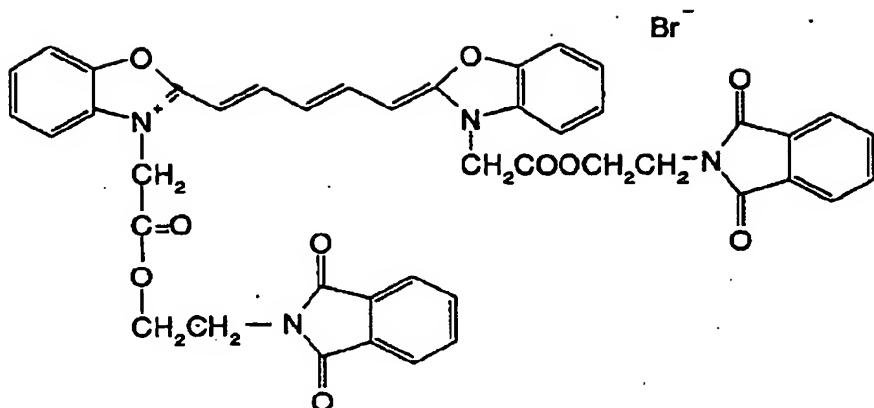
(23)

特開平11-352626

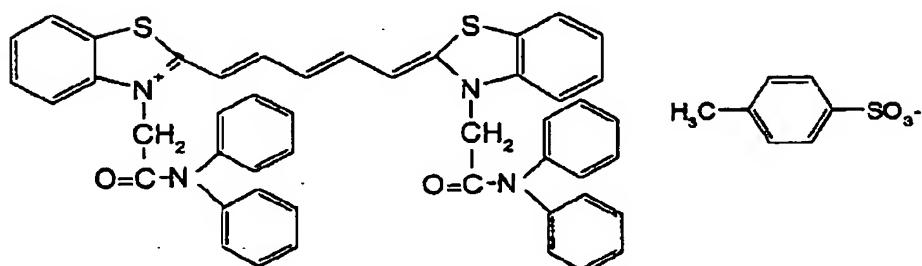
43

44

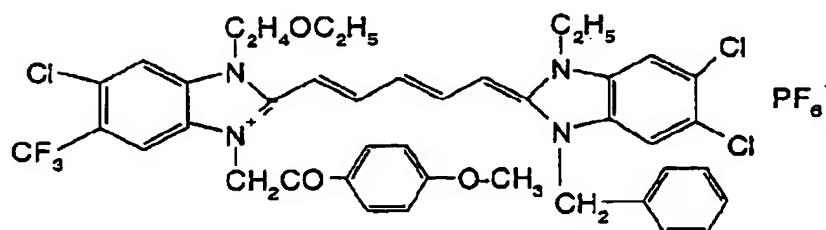
(39)



(40)

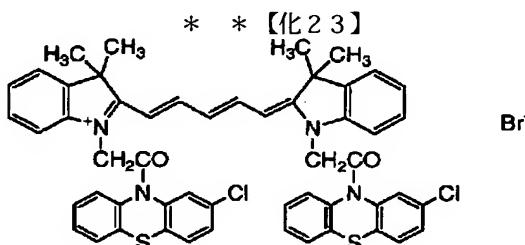


(41)

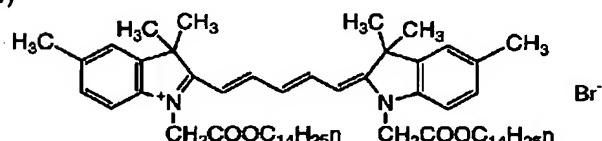


【0068】

(42)



(43)



【0069】上記染料や他のシアニン染料は特開昭62-50-123454号、特開平7-333784号などに記

載の方法を参照して合成することができる。

【0070】〔合成例1〕

シアニン染料(1)の合成

プロモ酢酸エチル33.4g、2,3,3-トリメチルインドレン15.9gおよびエタノール30mlの混合液を5時間加熱還流した。反応終了後、アセトン50mlおよび酢酸エチル500mlを加え、析出した四級塩を濾別した。四級塩の収量は、25.4g、融点は250℃以上であった。

【0071】四級塩16.3g、テトラメトキシプロパン4.9g、N-メチルピロリドン75g、酢酸2.85gおよび無水酢酸19.0gの混合溶液を50℃で3時間加熱した。反応終了後、水50mlを加え、析出した結晶を濾別した後、メタノール/イソプロパノール/酢酸エチルで再結晶を行なった。収量は13.1g、融点は250℃以上、 λ_{\max} は637.5nm、 ϵ は2.1 $\times 10^5$ (メタノール)であった。

【0072】本発明の塩基による漂白可能な染料(その塩も含む。以下、消色染料ということあり。)は、加熱条件下で塩基を作用させると消色することができる化合物である。このような染料は分子内求核反応によって実質的に無色の5または7員環化合物を形成するものが挙げられる例えば前述の式(II)の染料に加熱条件下で塩基を作用させると CHR^1R^2 と CR^3 、 CR^4 により5または7員環化合物が形成され、共役性が切れ、実質的に無色な化合物となる。

【0073】形成される5または7員環化合物は、実質的に無色で安定な化合物であって、元の染料に戻り、消色した物質が復色するとの問題はない。

【0074】本発明において使用することのできる塩基プレカーサーには様々な種類があるが、消色反応は加熱条件下で実施するため、加熱により塩基を生成(または放出)する種類のプレカーサーを用いるのが好ましい。加熱により塩基を生成する塩基プレカーサーとしては、カルボン酸と塩基との塩からなる熱分解型(脱炭酸型)塩基プレカーサーが代表的である。脱炭酸型塩基プレカ

ーサーを加熱すると、カルボン酸のカルボキシル基が脱炭酸反応し、有機塩基が放出される。カルボン酸としては、脱炭酸しやすいスルホニル酢酸やプロピオール酸を用いる。スルホニル酢酸およびプロピオール酸は、脱炭酸を促進する芳香族性を有する基(アリール基や不飽和複素環基)を置換基として有することが好ましい。スルホニル酢酸塩の塩基プレカーサーについては特開昭59-168441号公報に、プロピオール酸塩の塩基プレカーサーについては特開昭59-180537号公報にそれぞれ記載がある。

【0075】脱炭酸型塩基プレカーサーの塩基側成分としては、有機塩基が好ましく、アミジン、グアニジンまたはそれらの誘導体であることがさらに好ましい。有機塩基は、二酸塩基、三酸塩基または四酸塩基であることが好ましく、二酸塩基であることがさらに好ましく、アミジン誘導体またはグアニジン誘導体の二酸塩基であることが最も好ましい。

【0076】アミジン誘導体の二酸塩基、三酸塩基または四酸塩基のプレカーサーについては、特公平7-59545号公報に記載がある。グアニジン誘導体の二酸塩基、三酸塩基または四酸塩基のプレカーサーについては、特公平8-10321号公報に記載がある。

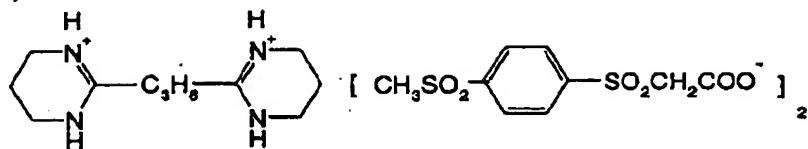
【0077】アミジン誘導体またはグアニジン誘導体の二酸塩基は、(A)二つのアミジン部分またはグアニジン部分、(B)アミジン部分またはグアニジン部分の置換基および(C)二つのアミジン部分またはグアニジン部分を結合する二価の連結基からなる。(B)の置換基の例には、アルキル基(シクロアルキル基を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基および複素環残基が含まれる。二個以上の置換基が結合して含窒素複素環を形成してもよい。(C)の連結基は、アルキレン基またはフェニレン基であることが好ましい。

【0078】以下に、アミジン誘導体またはグアニジン誘導体の二酸塩基プレカーサーの例を示す。

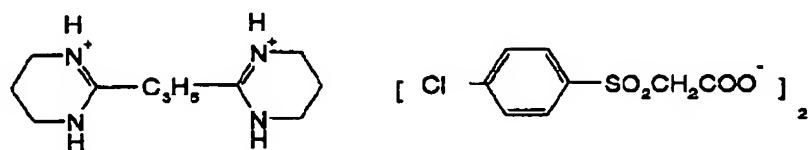
【0079】

【化24】

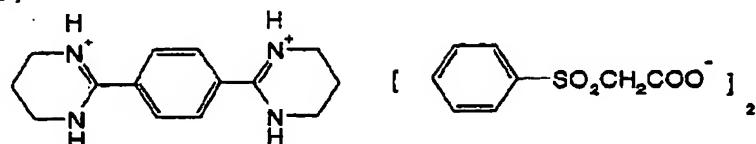
(BP-1) 47



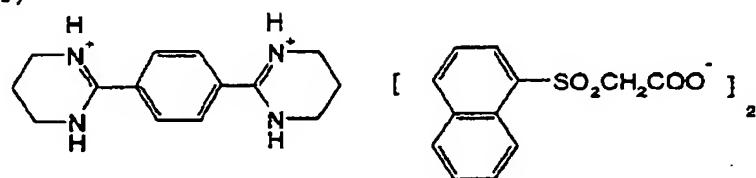
(BP-2)



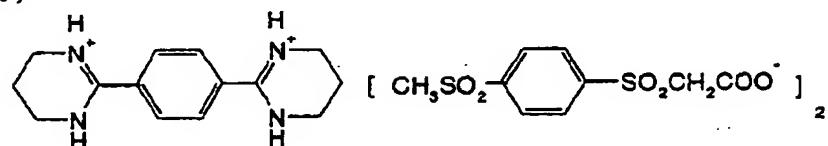
(BP-3)



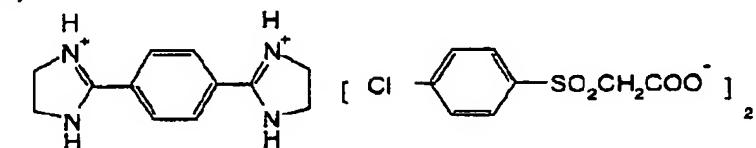
(BP-4)



(BP-5)



(BP-6)



【0080】

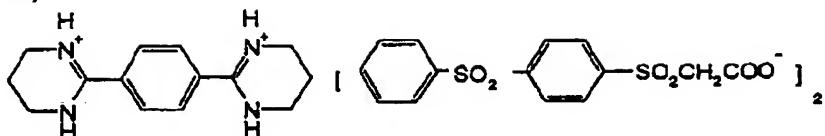
【化25】

(26)

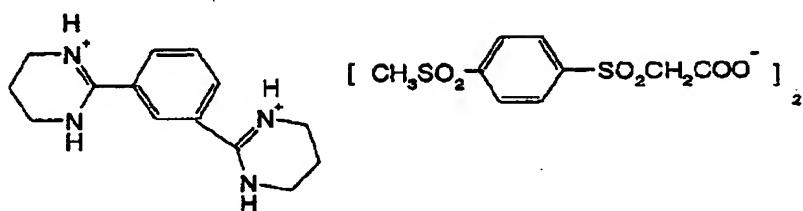
特開平 11-352626

50

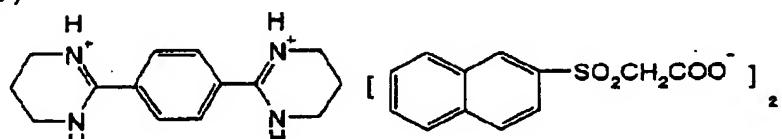
(BP-7) 49



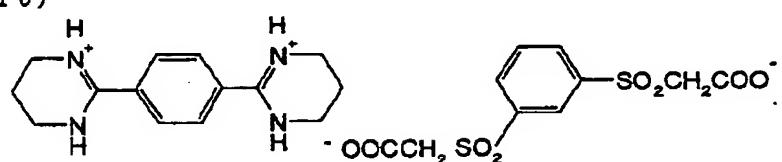
(BP-8)



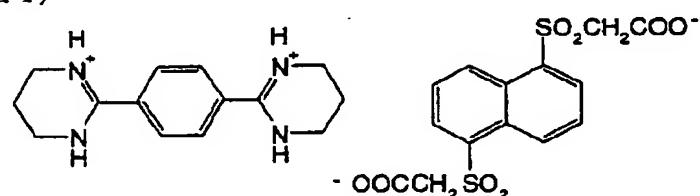
(BP-9)



(BP-10)



(BP-11)



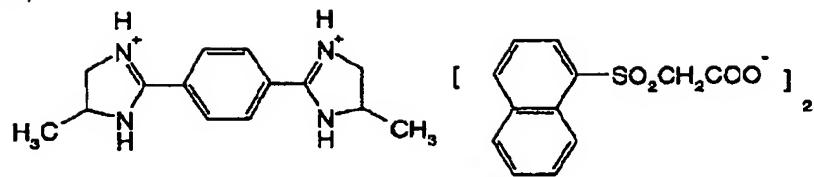
【0081】

【化26】

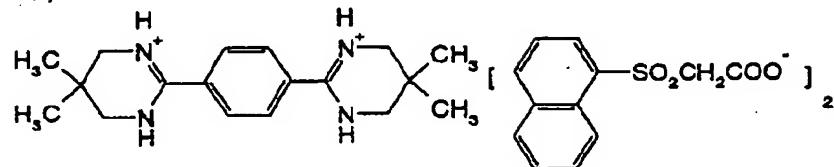
(27)

特開平 11-352626

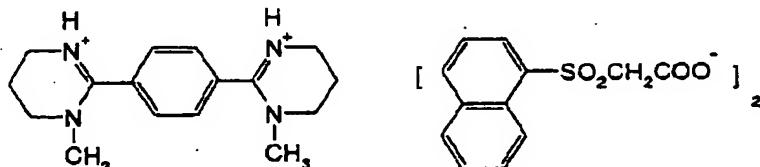
(BP-12) 51



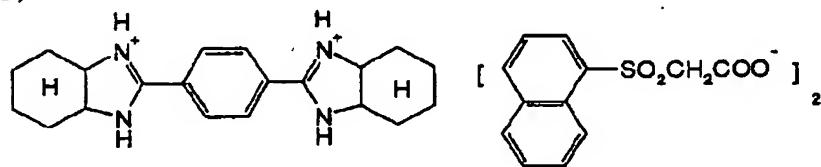
(BP-13)



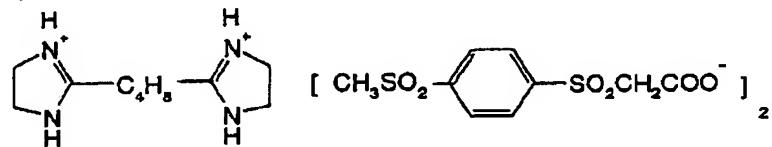
(BP-14)



(BP-15)



(BP-16)



【0082】

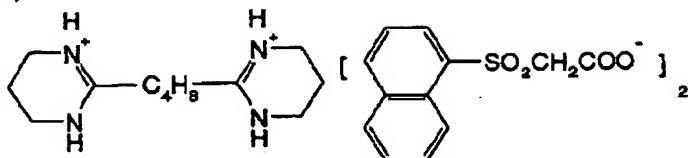
【化27】

52

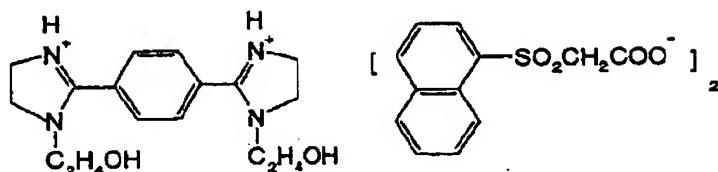
(28)

特開平11-352626

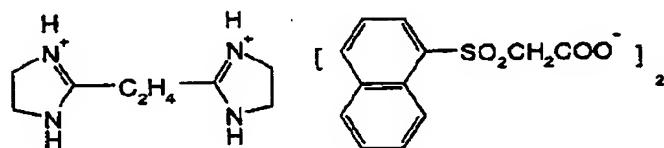
54

(BP-17)⁵³

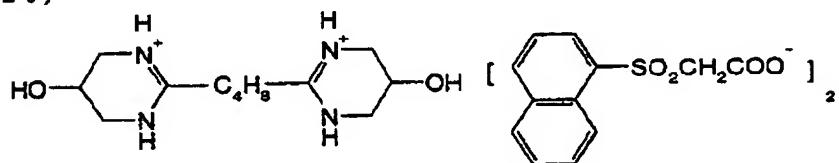
(BP-18)



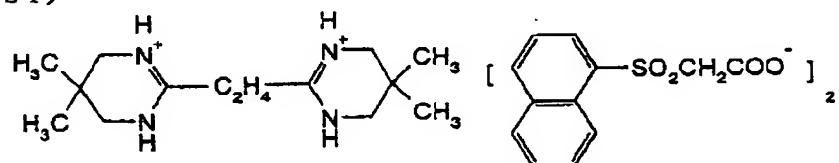
(BP-19)



(BP-20)



(BP-21)



【0083】

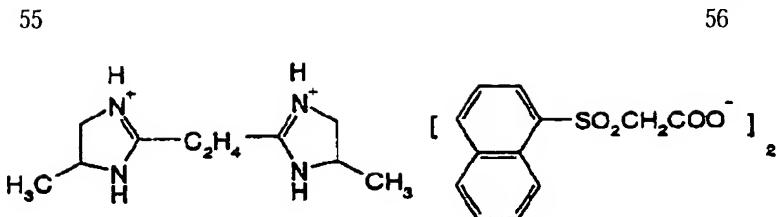
【化28】

(29)

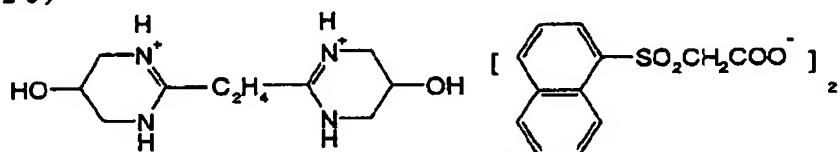
特開平 11-352626

56

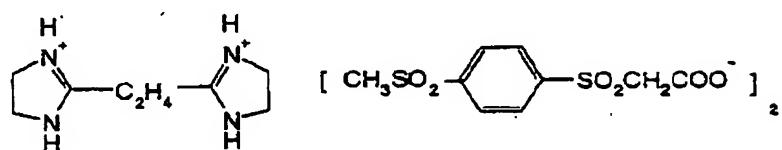
(BP-22)



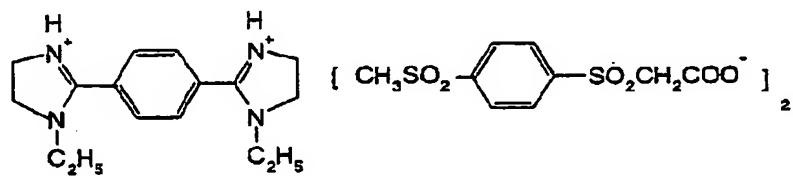
(BP-23)



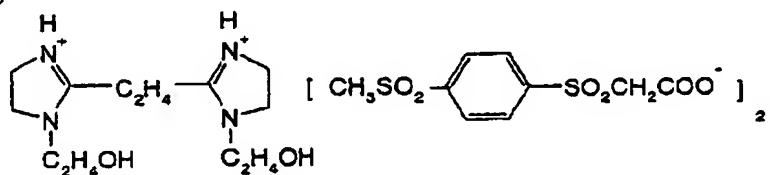
(BP-24)



(BP-25)



(BP-26)



【0084】

【化29】

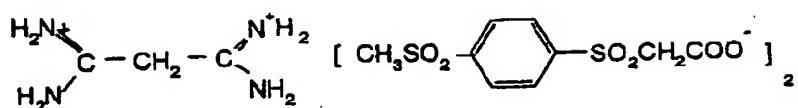
(30)

特開平 11-352626

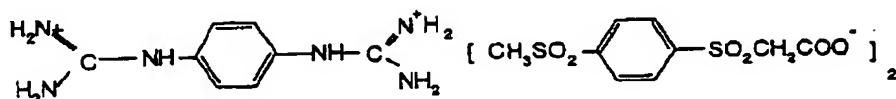
57

58

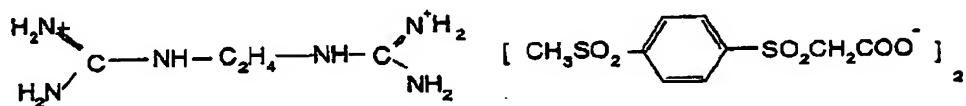
(BP-27)



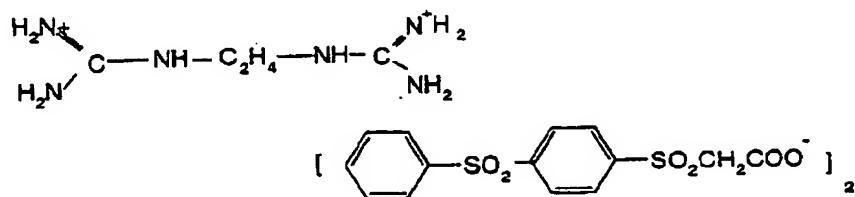
(BP-28)



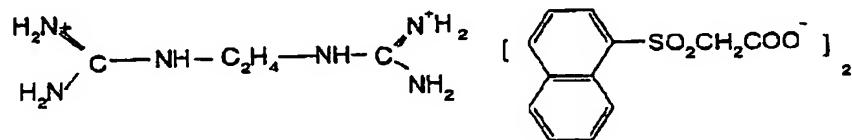
(BP-29)



(BP-30)



(BP-31)

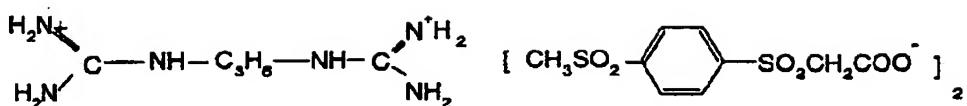


【0085】

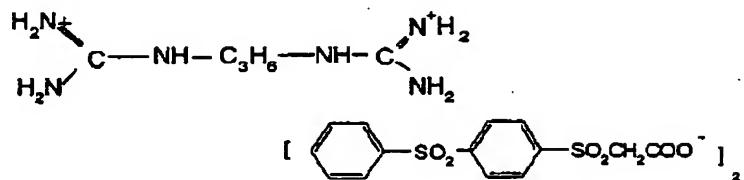
【化30】

(BP-32)

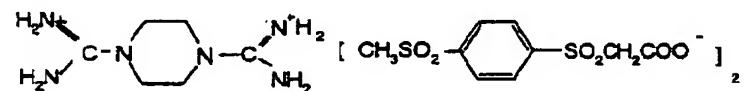
59



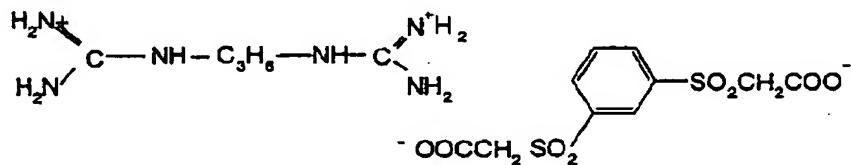
(BP-33)



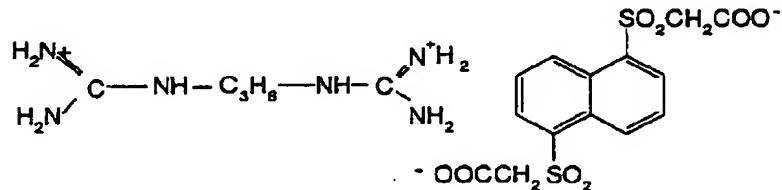
(BP-34)



(BP-35)



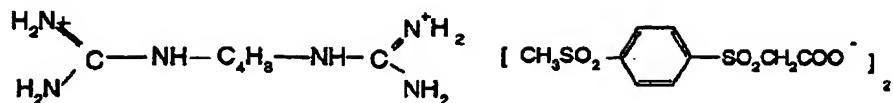
(BP-36)



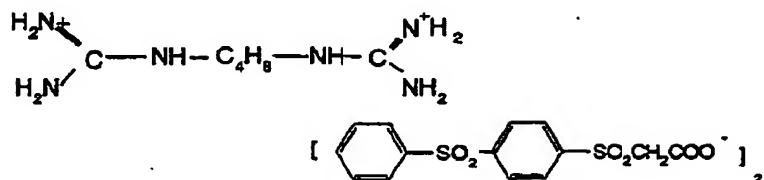
【0086】

【化31】

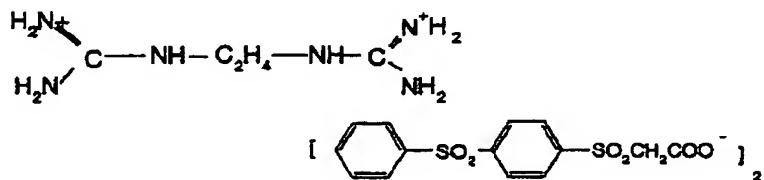
(BP-37) 61



(BP-38)



(BP-39)



【0087】塩基プレカーサーの使用量（モル）は、消色染料の使用量（モル）の1乃至100倍であることが好ましく、3乃至30倍であることがさらに好ましい。消色染料は、以上述べたような消色反応を利用して、様々な用途に用いることができる。例えば、消色染料と塩基プレカーサーの溶液を、熱消色性インクとして用いることができる。また、消色染料と塩基プレカーサーの溶液を、透明支持体に塗布したものを熱消色型シート（フィルター）として用いることもできる。

【0088】さらに、消色染料と塩基プレカーサーとを熱消色型記録材料に応用することもできる。熱消色型記録材料は、支持体（好ましくは透明支持体）上に記録層を有する。消色染料は、分子状または固体微粒子状で記録層中に分散する。分子状に分散する場合は、消色染料の溶液を記録層の塗布液に添加する。固体微粒子状に分散する場合は、消色染料の固体微粒子の分散液を記録層の塗布液に添加する。塩基プレカーサーは、固体微粒子状で記録層中に分散することが好ましい。記録層は、さらにバインダーを含むことが好ましい。バインダーとしては、親水性ポリマー（例、ポリビニルアルコール、ゼラチン、デキストラン、ポリアクリルアミド）が好ましく用いられる。

【0089】本発明では熱現像感光材料の非感光性層に消色染料と塩基プレカーサーとを添加して、非感光性層をフィルター層またはアンチハレーション層として機能させる。熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から（1）感光性層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる保護層、（2）複数の感光性層の間や感光性層と保護層との

間に設けられる中間層、（3）感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、（4）感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、（1）または（2）の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、（3）または（4）の層として感光材料に設けられる。本発明では特に（4）の態様が好ましい。

【0090】消色染料と塩基プレカーサー（および融点下降剤）とは、同一の非感光性層に添加することが好ましい。ただし、隣接する二つの非感光性層に別々に添加してもよい。また、二つの非感光性層の間にバリアー層を設けてもよい。本明細書において「層が消色染料と塩基プレカーサー（および融点下降剤）とを含む」とは、『層』が複数である場合、すなわち複数の層が消色染料と塩基プレカーサーとを別々に含む隣接層の場合も含まれる。また、本発明ではバリアー層を介する場合も隣接層とする。

【0091】消色染料を非感光性層に添加する方法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物あるいはポリマー含浸物を非感光性層の塗布液に添加する方法が採用できる。また、ポリマー媒染剤を用いて非感光性層に染料を添加してもよい。これらの添加方法は、通常の熱現像感光材料に染料を添加する方法と同様である。ポリマー含浸物に用いるラテックスについては、米国特許4199363号、西獨特許公開25141274号、同2541230号、欧州特許公開029104号の各明細書および特公昭53-41091号公報に記載がある。また、ポリマーを溶解した溶液中に染料を添加する乳化方法については、国際公開番号88/00723号明細書

に記載がある。

【0092】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2乃至2であることが好ましい。このような光学濃度を得るために染料の使用量は、感材1m²当たりの塗布量で、一般に0.001乃至1g/m²程度である。好ましくは、0.005乃至0.8g/m²程度であり、特に好ましくは、0.01乃至0.2g/m²程度である。

【0093】なお、本発明に従い染料を消色すると、光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【0094】以下、熱現像感光材料について、さらに説明する。熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。本発明は、近赤外露光用熱現像感光材料において特に有効である。

【0095】熱現像感光材料は、感光性ハロゲン化銀（触媒活性量の光触媒）および好ましくは還元剤を含む感光性層と非感光性層とを有する。感光性層は、さらにバインダー（一般に合成ポリマー）、好ましくは有機銀塩（還元可能な銀源）を含有する。更にヒドラジン化合物（超硬調剤）や色調調整剤（銀の色調を制御する）を含むことが好ましい。複数の感光性層を設けてもよい。例えば、階調の調節を目的として、高感度感光性層と低感度感光性層とを熱現像感光材料に設けることができる。高感度感光性層と低感度感光性層との配列の順序は、低感度感光性層を下（支持体側）に配置しても、高感度感光性層を下に配置してもよい。

【0096】非感光性層は、前述した染料を含む層、すなわちフィルター層やハレーション防止層に加えて、表面保護層のような別の機能層として設けてもよい。

【0097】熱現像感光材料の支持体としては、紙、ポリエチレンを被覆した紙、ポリプロピレンを被覆した紙、羊皮紙、布、金属（例、アルミニウム、銅、マグネシウム、亜鉛）のシートまたは薄膜、ガラス、金属（例、クロム合金、スチール、銀、金、白金）で被覆したガラスおよびプラスチックフィルムが用いられる。支持体の用いられるプラスチックの例には、ポリアルキルメタクリレート（例、ポリメチルメタクリレート）、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレートP E T）、ポリビニルアセタール、ポリアミド（例、ナイロン）およびセルロースエステル（例、セルロースニトロート、セルロースアセート、セルロースアセートプロピオネート、セルロースアセートブチレート）が含まれる。

【0098】支持体を、ポリマーで被覆してもよい。ポ

10

リマーの例には、ポリ塩化ビニリデン、アクリル酸系ポリマー（例、ポリアクリロニトリル、メチルアクリレート）不飽和ジカルボン酸（例、イタコン酸、アクリル酸）のポリマー、カルボキシメチルセルロースおよびポリアクリルアミドが含まれる。コポリマーを用いてもよい。ポリマーで被覆する代わりに、ポリマーを含む下塗り層を設けてもよい。

【0099】ハロゲン化銀としては、臭化銀、ヨウ化銀、塩化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀および塩ヨウ臭化銀のいずれも用いることができる。

10

【0100】ハロゲン化銀の添加量は、0.03乃至0.6g/m²であることが好ましく、0.05乃至0.4g/m²であることがさらに好ましく、0.1乃至0.4g/m²であることが最も好ましい。

10

【0101】ハロゲン化銀は、一般にハロゲン化銀乳剤として硝酸銀と可溶性ハロゲン塩との反応により調製する。ただし、銀石鹼とハロゲンイオンとを反応させ、銀石鹼の石鹼部をハロゲン変換して調製してもよい。また、銀石鹼の形成時にハロゲンイオンを添加してもよい。

20

【0102】還元剤としては、フェニドン、ヒドロキノン類、カテコールおよびヒンダードフェノールが好ましい。還元剤については、米国特許3770448号、同3773512号、同3593863号、同4460681号の各明細書、およびリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）誌17029号、同29963号に記載がある。

20

【0103】還元剤の例には、アミノヒドロキシクロアルケノン化合物（例、2-ヒドロキシペリジノ-2-シクロヘキセノン）、N-ヒドロキシ尿素誘導体（例、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素）、アルデヒドまたはケトンのヒドラゾン類（例、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン）、ホスファーアミドフェノール類、ホスファーアミドアニリン類、ポリヒドロキシベンゼン類（例、ヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン、2,5-ジヒドロキシフェニルメチルスルホン）、スルホヒドロキサム酸類（例、ベンゼンスルホヒドロキサム酸）、スルホニアミドアニリン類（例、4-(N-メタシスルホニアミド)アニリン）、2-テトラゾリルチオヒドロキノン類（例、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)ヒドロキノン）、テトラヒドロキノキサリン類（例、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン）、アミドオキシン類、アジン類（例、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類）とアスコルビン酸との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼンヒドロキシルアミンとの組み合わせ、リダクトン、ヒドラジン、ヒドロキサム酸類、アジン類とスルホニアミドフェノール類との組み合わせ、α-シアノフェニル酢酸誘導体、ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベン

30

30

【0104】アミドオキシン類、アジン類（例、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類）とアスコルビン酸との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼンヒドロキシルアミンとの組み合わせ、リダクトン、ヒドラジン、ヒドロキサム酸類、アジン類とスルホニアミドフェノール類との組み合わせ、α-シアノフェニル酢酸誘導体、ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベン

50

ゼン誘導体との組み合わせ、5-ピラゾロン類、スルホニアミドフェノール類、2-フェニリンダン-1, 3-ジオン、クロマン、1, 4-ジヒドロピリジン類（例、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン）、ビスフェノール類（例、ビス（2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、ビス（6-ヒドロキシ-m-トリ）メシトール、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4, 4-エチリデン-ビス（2-t-ブチル-6-メチル）フェノール）、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体および3-ピラゾリドン類が含まれる。

【0104】還元剤の前駆体として機能するアミノレダクトン類のエステル（例、ピペリジノヘキソースリダクトンモノアセテート）を還元剤として用いてもよい。特に好ましい還元剤は、ヒンダードフェノールである。

【0105】還元剤の添加量は0.01～5.0g/m²であることが好ましく、0.1～3.0g/m²であることがより好ましい。

【0106】感光性層および非感光性層は、バインダーを含むことが好ましい。バインダーとしては、一般に無色の透明または半透明のポリマーが用いられる。天然あるいは半合成ポリマー（例、ゼラチン、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースエステル、カゼイン、デンプン）を用いることもできるが、耐熱性を考慮すると、天然あるいは半合成ポリマーよりも合成ポリマーの方が好ましい。ただし、セルロールエステル（例、アセテート、セルロースアセテートブチレート）は、半合成ポリマーであっても、比較的耐熱性があり、熱現像感光材料のバインダーとして好ましく用いられる。

【0107】合成ポリマーの例には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸、スチレン/無水マレイン酸コポリマー、スチレン/アクリロニトリルコポリマー、スチレン/ブタジエンコポリマー、ポリビニルアセタール（例、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール）、ポリエステル、ポリウレタン、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリエポキシド、ポリカーボネート、ポリビニルアセテートおよびポリアミドが含まれる。親水性ポリマーよりも疎水性ポリマーの方が好ましい。従って、スチレン/アクリロニトリルコポリマー、スチレン/ブタジエンコポリマー、ポリビニルアセタール、ポリエステル、ポリウレタン、ロースアセテートブチレート、ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニルおよびポリウレタンが好ましく、スチレン/ブタジエンコポリマーおよびポリビニルアセタールがさらに好ましい。

【0108】バインダーは、感光性層または非感光性層の塗布液の溶媒（水または有機溶媒）中に溶解または乳

化して使用する。塗布液中にバインダーを乳化する場合、バインダーのエマルジョンを塗布液と混合してもよい。

【0109】感光性層に用いるバインダーとしては、ポリマーラテックスを水系塗布溶媒で塗布することが好ましい。感光性層のバインダーの使用量は好ましくは0.2～3.0g/m²、より好ましくは1～1.5g/m²の範囲である。

【0110】消色染料を含む層におけるバインダーの使用量は、消色染料がバインダーの0.1乃至6.0wt%の塗布量となるように調整することが好ましい。消色染料は、バインダーの0.2乃至3.0wt%であることが好ましく、0.5乃至1.0wt%であることが最も好ましい。

【0111】感光性層または非感光性層は、さらに有機銀塩を含むことが好ましい。銀塩を形成する有機酸は、長鎖の脂肪酸が好ましい。脂肪酸の炭素原子数は、10乃至30であることが好ましく、15乃至25であることがさらに好ましい。有機銀塩錯体を用いてもよい。錯体の配位子は、銀イオンに対する総安定度定数を4.0乃至10.0の範囲で有することが好ましい。有機銀塩については、リサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）誌17029号および同29963号に記載がある。

【0112】有機銀塩の例には、脂肪酸（例、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸）の銀塩、カルボキシアルキルチオ尿素（例、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3, 3-ジメチルチオ尿素）の銀塩、アルデヒド（例、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド）とヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体、芳香族カルボン酸（例、サリチル酸、安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、5, 5-チオジサリチル酸）の銀塩、チオエン類（例、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン、3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン）の銀塩または銀錯体、窒素酸（例、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール、1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール）の銀塩または銀錯体、サッカリンの銀塩、5-クロロサリチルアルドキシムの銀塩およびメルカプチド類の銀塩が含まれる。ベヘン酸銀が最も好ましい。有機銀塩は、銀量として0.05g/m²以上3g/m²以下で用いることが好ましく、0.3g/m²以上2g/m²以下で用いることがさらに好ましい。

【0113】感光性層または非感光性層は、さらに超硬調化剤を含むことが好ましい。熱現像感光材料を印刷用写真の分野で用いる場合、網点による連続階調画像や線画像の再現が重要である。超硬調化剤を使用すること

で、網点画像や線画像の再現性を改善することができる。超硬調化剤としては、ヒドラジン化合物、四級アンモニウム化合物あるいはアクリロニトリル化合物（米国特許5545515号明細書記載）が用いられる。ヒドラジン化合物が特に好ましい超硬調化剤である。

【0114】ヒドラジン化合物は、ヒドラジン（H₂N-NH₂）とその水素原子の少なくも一つを置換した化合物を含む。置換基は、脂肪族基、芳香族基または複素環基がヒドラジンの窒素原子に直結するか、あるいは脂肪族基、芳香族基または複素環基が連結基を介してヒドラジンの窒素原子に結合する。連結基の例には、-CO-、-CS-、-SO₂-、-POR-（Rは脂肪族基、芳香族基または複素環基）、-C NH-およびそれらの組み合わせが含まれる。

【0115】ヒドラジン化合物については、米国特許5464738号、同5496695号、同5512411号、同5536622号の各明細書、特公平6-77138号、同6-93082号、特開平6-230497号、同6-289520号、同6-313951号、同7-5610号、同7-77783号、同7-104426号の各公報に記載がある。

【0116】ヒドラジン化合物は、適当な有機溶媒に溶解して、感光性層の塗布液に添加することができる。有機溶媒の例には、アルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびメチルセルソルブが含まれる。また、ヒドラジン化合物を油性（補助）溶媒に溶解した溶液を、塗布液中に乳化してもよい。油性（補助）溶媒の例には、ジブチルフタレート、トリケレジルfosフェート、グリセリルトリアセテート、ジエチルフタレート、酢酸エチルおよびシクロヘキサンが含まれる。さらに、ヒドラジン化合物の固体分散物を塗布液に添加してもよい。ヒドラジン化合物の分散は、ボールミル、コロイドミル、マントンゴーリング、マイクロフルイダイザーや超音波分散機のような公知の分散機を用いて実施できる。

【0117】超硬調化剤の添加量は、ハロゲン化銀1モルに対して、 1×10^{-6} 乃至 1×10^{-2} モルであることが好ましく、 1×10^{-5} 乃至 5×10^{-3} モルであることがさらに好ましく、 2×10^{-5} 乃至 5×10^{-3} モルであることが最も好ましい。

【0118】超硬調化剤に加えて、硬調化促進剤を用いてもよい。硬調化促進剤の例には、アミン化合物（米国特許5545505号明細書記載）、ヒドロキサム酸（米国特許5545507号明細書記載）、アクリロニトリル類（米国特許5545507号明細書記載）およびヒドラジン化合物（米国特許5558983号明細書記載）が含まれる。

【0119】感光性層または非感光性層は、さらに色調

調整剤を含むことが好ましい。色調調整剤については、リサーチ・ディスクロージャー誌17029号に記載がある。

【0120】色調調整剤の例には、イミド類（例、フタリイミド）、環状イミド類（例、スクシンイミド）、ピラゾリン-5-オン類（例、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール）、キナゾリノン類（例、キナゾリン、2, 4-チアゾリジンジオン）、ナフタールイミド類（例、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタールイミド）、コバルト錯体（例、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール）、N-（アミノメチル）アリールジカルボキシミド類（例、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）、ブロックされたピラゾール類（例、N, N'ヘキサメチレン-1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール）、イソチウロニウム（isothiuronium）誘導体（例、1, 8-（3, 6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）と光漂白剤（例、2-（トリプロモメチルスルホニル）ベンゾチアゾール）との組み合わせ、メロシアニン染料（例、3-エチル-5-（（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン（benzothiazolinylidene））-1-メチルエチリデン）-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン（oxazolidinedione））、フタラジノン化合物およびその金属塩（例、フタラジノン、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン、8-メチルフタラジノン）、フタラジノン化合物とスルフィン酸誘導体（例、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム）との組み合わせ、フタラジノン化合物とスルホン酸誘導体（例、p-トルエンスルホン酸ナトリウム）との組み合わせ、フタラジンおよびその誘導体（例、フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-メチルフタラジン）、フタラジン類とフタル酸との組み合わせ、フタラジンまたはフタラジン付加物とジカルボン酸（好ましくは0-フェニレン酸）またはその無水物（例、マレイン酸無水物、フタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸無水物、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、テトラクロロフタル酸無水物）との組み合わせ、キナゾリジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体、ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類（例、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン）、ピリミジン類、不斉-トリアジン類（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン）、テトラアザペンタレン誘導体（例、3, 6-ジメロカブト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン）が含まれる。フタラジン類が特に好ましい。

【0121】色調剤は画像形成層面に銀1モル当たり

0. 1～50モル%の量で含まれることが好ましく、
0. 5～20モル%含まれることが更に好ましい。
【0122】感光性層または非感光性層（好ましくは感光性層）に、カブリ防止剤を添加してもよい。カブリ防止剤としては、水銀化合物（米国特許3589903号明細書記載）よりも、非水銀化合物（米国特許3874946号、同4546075号、同4452885号、同4756999号、同5028523号、英国特許出願番号92221383、4号、同9300147、7号、同9311790、1号の各明細書、特開昭59-57234号、特公昭55-12581号、特開昭53-32015号、同63-292125号公報記載）を用いることが好ましい。

【0123】特に好ましいカブリ防止剤は、ハロゲン（F、Cl、Br、I）置換メチル基を有するヘテロ環化合物である。

【0124】ハロゲン化銀は、一般に分光増感して使用する。分光増感色素については、特開昭60-140335号、同63-159841号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号の各公報、米国特許4639414号、同4740455号、同4741966号、同4751175号、同4835096号の各明細書に記載がある。

【0125】熱現像感光材料には、さらに界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。

【0126】本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術（前記のハロゲン化銀粒子、有機銀塩、還元剤、バインダー等を含む）としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開平9-281637号、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号、同10-186570号、同10-186571号、同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号、同10-197986号、同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号が挙げられる。

【0127】熱現像感光材料は、画像露光後に加熱することで画像を形成する。この熱現像により、黒色の銀画像が形成される。画像露光は、レーザーを用いて実施することが好ましい。熱現像の加熱温度は、80乃至250℃であることが好ましく、100乃至200℃であることがさらに好ましい。加熱時間は一般に1秒乃至2分である。

【0128】熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特願平9-229684号、特願平10-177610号に記載の方法であり、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒーターからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。

【0129】熱現像処理における加熱方式としては、例えば図1、2のような形態が挙げられる。

【0130】画像露光部に搬送された熱現像感光材料は、光ビーム走査されるレーザー光等によって露光され、熱現像感光材料上に潜像が形成された後、搬送ローラ等によって熱現像部18へ搬送される。その際、熱現像感光材料は、塵埃除去ローラによって裏面および表面の塵埃が除去される。

【0131】熱現像部18は、熱現像感光材料を加熱することにより、熱現像を行って潜像を可視像とする部位であり、図1に示すようにこの熱現像部18において、プレートヒータ120とこのプレートヒータ120に対向して配置した複数個の押えローラ122とを有することを特徴とする。

【0132】プレートヒータ120は、その内部にニクロム線等の発熱体を平面状に敷設して収容した板状の加熱部材であり、熱現像感光材料の現像温度に維持される。また、このプレートヒータ120の表面には、摩擦抵抗を小さくしたり、耐磨耗性を付与する目的でフッ素樹脂をコーティングしたり、フッ素樹脂製のシートを貼着することが好ましい。

【0133】更に、熱現像感光材料は熱現像に際して加熱により揮発成分が蒸発し、それに伴って熱現像感光材料がプレートヒータ120から浮き上がり、熱現像感光材料Aとプレートヒータ120との接触が不均一になることがある。そこで、この蒸気を逃がすためにプレートヒータ120の表面に微小の凹凸を形成することも好ましい。

【0134】また、プレートヒータ120の両端部の放熱による温度低下を補償するために、両端部の温度を他の部分よりも高くなるように温度勾配を設けることが好ましい。

【0135】押えローラ122は、プレートヒータ120の一方の面に接して、または熱現像感光材料の厚み以下の間隔をもってプレートヒータ120の搬送方向全長に渡り所定のピッチで配設され、それらの押えローラ122とプレートヒータ120とによって熱現像感光材料搬送路を形成している。熱現像感光材料搬送路を熱現像感光材料の厚み以下の間隔をあけることにより、熱現像

感光材料の座屈が防止できる。この熱現像感光材料搬送路の両端には、熱現像感光材料を熱現像部18に図示矢印方向から供給する供給ローラ対126と熱現像後に図示矢印方向に熱現像感光材料を排出する排出ローラ対128とが配設されている。

【0136】また、押えローラ122のプレートヒータ120とは反対側に、保温のための保温カバー125を配設することが好ましい。

【0137】なお、熱現像感光材料が搬送される際に、熱現像感光材料の先端が押えローラ122に突き当たると、一瞬、熱現像感光材料が停止する。その時、各押えローラ122が等ピッチで離間している場合には、熱現像感光材料の同じ部分が各押えローラ122毎に停止してその部分がプレートヒータ120に長い時間押圧されることになり、結果として熱現像感光材料には、その幅方向に延びるスジ状の現像ムラを生じることにある。そこで、各押えローラ122のピッチを不均一にすることが好ましい。

【0138】また、図2に示すように、各押えローラ122の包絡面を周面とする駆動ローラ130を各押えローラ122に接して設置し、駆動ローラ130の回することにより各押えローラ122を回転させる構成とすることもできる。

【0139】尚、上記の説明において、プレートヒータ120は、熱伝導体からなるプレート部材と、このプレート部材の熱現像感光材料の加熱面とは反対側に熱源を配した構成も含むものとする。

【0140】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例で示す。

実施例1

(ハロゲン化銀乳剤1の調製) 蒸留水1421ccに1wt%臭化カリウム溶液6.7ccを加え、さらに1N硝酸を8.2cc、フタル化ゼラチン21.8gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、37°Cに液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加えて159ccに希釈した溶液Aと臭化カリウム32.6gを蒸留水にて容量200ccに希釈した溶液Bを準備し、コントロールダブルジェット法でpAgを8.1に維持しながら、溶液Aの全量を一定流量で1分間かけて添加した。(溶液Bは、コントロールダブルジェット法にて添加) その後、3.5wt%の過酸化水素水溶液を30cc添加し、さらに化合物1の3wt%水溶液を36cc添加した。その後、再び溶液Aを蒸留水希釈して317.5ccにした溶液A2と、溶液Bに対して最終的に銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう化合物2を溶解し、液量を溶液Bの2倍の400ccまで蒸留水希釈した溶液B2を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、pAgを8.1に維持しながら、一定流量で溶液A2を10分間かけて全量添加した。(溶液B2は、コントロールダブルジェット法で添加) その後、化合物3の0.5wt%メタノール溶液を50cc添加し、さらに硝酸銀でpA

gを7.5に下げてから、1N硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン3.5gを加えて1Nの水酸化ナトリウムを添加して、pH6.0、pAg8.2に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。

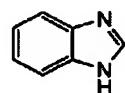
【0141】できあがったハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.05 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数1.8%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い、1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムング法を用いて8.5%と求められた。

【0142】上記乳剤を攪拌しながら50°Cに昇温し、化合物4の0.5wt%溶液を5ccと化合物5の3.5wt%溶液5ccを加え、1分後に化合物6を銀1モルに対して 3×10^{-5} モル加えた。さらに2分後、分光増感色素Aの固体分散物(ゼラチン水溶液)を銀1モル当たり、 5×10^{-3} モル加え、さらに2分後テルル増感剤Bを銀1モル当たり 5×10^{-5} モル加えて50分間熟成した。熟成終了間際に、化合物3を銀1モル当たり 1×10^{-3} モル添加して温度を下げ、化学増感を終了し、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

【0143】

【化32】

化合物1



【0144】

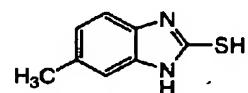
【化33】

化合物2 K_3IrCl_6

【0145】

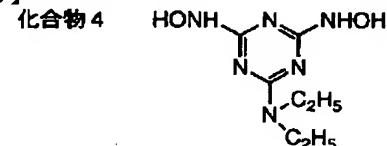
【化34】

化合物3



【0146】

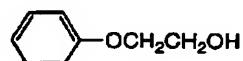
【化35】



【0147】

【化36】

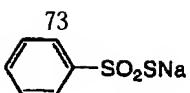
化合物5



【0148】

【化37】

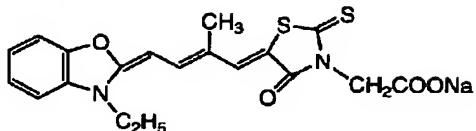
化合物6



【0149】

【化38】

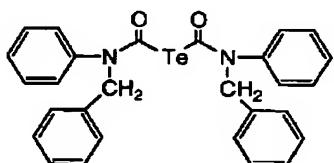
分光増感色素A



【0150】

【化39】

テルル増感剤B



【0151】(ハロゲン化銀乳剤2の調製)水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して、温度40℃にてpH5.0に調整した後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウム水溶液を、pAg7.7に保ちながら、コントロールドダブルジェット法で10分間かけて添加した。次いで、硝酸銀55.4gを含む水溶液476mlと六塩化イリジウム酸二カリウム8μモル/リットルと臭化カリウム1モル/リットルとを含む水溶液を、pAg7.7に保ちながら、コントロールドダブルジェット法で30分間かけて添加した。その後、pHを下げて凝集沈降させ、脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.0に調整し、臭化銀粒子の形成を終了した。得られたハロゲン化銀粒子Aの平均粒子サイズは0.07μm、投影面積直径の変動係数は8%、(100)面比率が86%の立方体粒子であった。

【0152】調製したハロゲン化銀粒子Aに対し温度を60℃に昇温して、銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム8.5μモルと、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルホスフィンセレニド11μモル、テルル増感剤B2μモル、塩化金酸3.3μモルおよびチオシアニ酸230μモルを添加し、120分間熟成した後、40℃に変更して、分光増感色素Aをハロゲン化銀に対して 3.5×10^{-4} モル、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを 4.6×10^{-3} モル攪拌しながら添加して10分攪拌し、その後25℃に急冷してハロゲン化銀乳剤2の調製を終了した。

【0153】(有機銀塩分散物の調製)ヘンケル社製ベヘン酸(商品名EdenorC22-85R)43.8g、蒸留水730ml、tert-ブタノール60mlを79℃で攪拌しながら

ら、1N水酸化ナトリウム水溶液117mlを55分かけて添加し、240分反応させた。次いで硝酸銀19.2gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま20分間放置し、30℃に降温した。その後、吸引濾過で固体分を濾過し、固体分を濾液の伝導度が30μS/cmになるまで水洗した。こうして得られた固体分は、乾燥しないでウエットケーキとして取り扱い、乾燥固体分100g相当のウエットケーキに対し、ポリビニアルコール(商品名:PVA-205)4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてホモミキサーにて予備分散した。

【0154】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイヤーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンバー使用)の圧力を1750kg/cm²に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物Bを得た。こうして得られたベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は平均短径0.04μm、平均長径0.8μm、変動計数30%の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd. 製MasterSizerXにて行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

【0155】(還元剤の25wt%分散物の調製)1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン80gとクラレ(株)製変性ポリビニアルコールポバールMP203の20wt%水溶液64gに水176gを添加して良く混合してスラリーとした。その後、平均直径0.5mmのジルコニア製ビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し、還元剤分散物を調製した。こうして得られた還元剤分散物に含まれる還元剤粒子は平均粒径0.72μmであった。

【0156】(メルカプト化合物の20wt%分散物の調製)3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾール64gとクラレ(株)製変性ポリビニアルコールポバールMP203の20wt%水溶液32gに水224gを添加して良く混合してスラリーとした。その後、平均直径0.5mmのジルコニア製ビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて10時間分散し、メルカプト化合物分散物を調製した。こうして得られたメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は平均粒径0.67μmであった。

【0157】(有機ポリハロゲン化合物の30wt%分散物の調製)トリプロモメチルフェニルスルホン48gとトリプロモメチルスルホニル-4-フェニル-5-トリデシル-1,2,4-トリアゾール48gとクラレ

(株) 製変性ポリビニルアルコールポバールMP 203 の20wt%水溶液48gに水224gを添加して良く混合してスラリーとした。その後、平均直径0.5mmのジルコニア製ビーズ800g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し、有機ポリハロゲン化合物分散物を調製した。こうして得られた有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子は平均粒径0.74μmであった。

【0158】(フタラジン化合物の10wt%メタノール溶液の調製) 6-イソプロピルフタラジン10gをメタノール90gに溶解して使用した。

【0159】(顔料の20wt%分散物の調製) C. I. ピグメントブルー60 64gと花王(株)製デモールN

6.4gに水250gを添加して良く混合してスラリーとした。その後、平均直径0.5mmのジルコニア製ビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し、顔料分散物を調製した。こうして得られた顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21μmであった。

【0160】(SBRラテックス40wt%の調製) 下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したもの限外濾過精製モジュール FS03-FC-FUY03 A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製したもの用いた。このときラテックス濃度は40wt%であった。

【0161】SBRラテックス: -St (68)-Bu (29)-AA (3) -のラテックス

平均粒径 0.1 μm

ポリマーの平衡含水量(25°C 60%RH) 0.6 wt%

濃度 4.5 wt%

イオン伝導度 4.2 mS/cm

pH 8.2

【0162】イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30Sを用いて、ラテックス原液(40wt%)を25°Cにて測定した。

【0163】(乳剤層塗布液の調製)

(乳剤層塗布液) 上記で得た有機酸銀塩分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20wt%水溶液5g、上記2.5%還元剤分散物23.2g、有機ポリハロゲン化合物30wt%分散物11.5g、メルカプト化合物20wt%分散物3.1g、上記限外濾過したSBRラテックス40wt%を106g、フタラジン化合物の10wt%液を16ml、上記顔料の20wt%分散物0.8g、ハロゲン化銀乳剤1を5g、ハロゲン化銀乳剤2を5gよく混合して乳剤層塗布液を調製し、70ml/m²になるように塗布した。

【0164】塗布液の粘度は、東京計器のB型粘度計で

測定して、40°C (No. 1ローター) で85 [mPa·s] であった。レオメトリックスファーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメータを使用した25°Cでの塗布液の粘度はせん断速度が0.1, 1, 10, 100, 1000 [1/sec]においてそれぞれ1500, 220, 70, 40, 20 [mPa·s] であった。

【0165】(中間層塗布液の調製) アルキル変性ポリビニルアルコールMP 203(クラレ(株)製)の10wt%水溶液800g、2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノン/メタクリル酸メチル共重合体高分子ラテックス型紫外線吸収剤(BASF製UVA-383MA)(30wt%)200g、エアロゾールOTの5wt%水溶液を2ml加えて中間層塗布液とし、乳剤層上に5ml/m²になるように塗布した。塗布液の粘度はB型粘度計40°C (No. 1ローター) で28 [mPa·s] であった。

【0166】(乳剤面保護層第1層塗布液の調製) (保護層第1層塗布液) イナートゼラチン80gを水に溶解し、フタル酸の10wt%メタノール溶液を64ml、4-メチルフタル酸の10wt%水溶液74ml、1Nの硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を5ml加え、総量1000gになるように水を加えて塗布液とし、中間層上に10ml/m²になるように塗布した。塗布液の粘度はB型粘度計40°C (No. 1ローター) で17 [mPa·s] であった。

【0167】(乳剤面保護層第2層塗布液の調製) (保護層第2層塗布液) イナートゼラチン100gを水に溶解し、N-パーフルオロオクチルスルfonyl-N-プロピルアラニンカリウム塩の5wt%溶液を20ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%溶液を16ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.0μm)25g、フタル酸1.4g、4-メチルフタル酸1.6g、1Nの硫酸を44ml、クロムみょうばんの4wt%水溶液445mlを加え、総量2000gとなるよう水を添加して、表面保護層塗布液とし、保護層第1層上に10ml/m²になるように塗布した。塗布液の粘度はB型粘度計40°C (No. 1ローター) で9 [mPa·s] であった。

【0168】支持体の作成

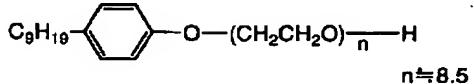
(1. PET支持体の作成) テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中25°Cで測定)のPETを得た。これをペレット化した後130°Cで4時間乾燥した後、300°Cで溶融後T型ダイから押し出したあと急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0169】これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した、この時の温度はそれぞれ、110°C、130°Cであった。この後、240°Cで20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をス

リットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ で巻き取り、厚み $175\ \mu\text{m}$ のロールを得た。

【0170】(2.表面コロナ処理)ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{kV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアラン*

界面活性剤A

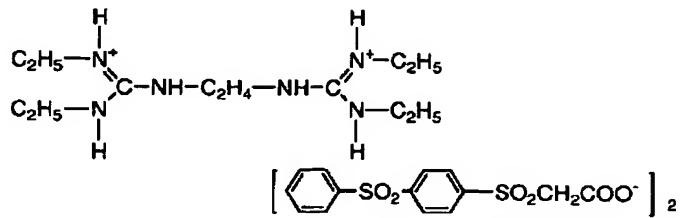


【0173】(下塗り塗布液Bの調製)蒸留水680mlにスチレン- β タジエン共重合体水分散物(スチレン/ β タジエン/イタコン酸=47/50/3(重量比)、濃度30wt%)200ml、ポリスチレン微粒子(平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$)1.1gを添加し、更に蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Bとした。

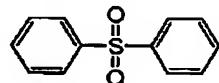
【0174】(下塗り塗布液Cの調製)イナートゼラチン10gを蒸留水500mlに溶解し、そこに特開昭61-20033号明細書記載の酸化スズ-酸化アンチモン複合物微粒子の水分散物(40wt%)40gを添加して、これに蒸留水を加えて1000mlにして下塗り塗布液Cとした。

【0175】(下塗り支持体の作成)前記の厚さ $175\ \mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の片面(感光面)に前記コロナ放電処理を施した後、上記下塗り塗布液Aをバーコーターでウェット塗布量が $5\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して $180\ ^\circ\text{C}$ で5分間乾燥した。乾燥膜厚は約 $0.3\ \mu\text{m}$ であった。

※ 塩基プレカーサー化合物(7)



化合物(8)



【0179】(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(b)、(c)の調製)塩基プレカーサー化合物(7)64gおよびジフェニルスルфон化合物(8)[mp 127°C]14g、および花王(株)製界面活性剤デモールN 10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ の、塩基プレカーサー化合物とジフェニルスルfon化合物との固体微粒子共分散液(b)を得、また、ジフェニルスルfon化合物(8)28gを用いて同様の共分散液(c)を得た。

【0180】

【化42】

※ 【0176】次いでこの裏面(バック面)にコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液Bをバーコーターでウェット塗布量が $5\text{ml}/\text{m}^2$ 、乾燥膜厚が約 $0.3\ \mu\text{m}$ になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、更にこの上に下塗り塗布液Cをバーコーターでウェット塗布量が $3\text{ml}/\text{m}^2$ 、乾燥膜厚が約 $0.03\ \mu\text{m}$ になるように塗布して 180°C で5分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0177】(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)下記塩基プレカーサー化合物(7)[mp 90°C]64g、および花王(株)製界面活性剤デモールN 10gを蒸留水246mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ の塩基プレカーサー固体微粒子分散液(a)を得た。

【0178】

【化41】

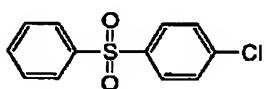
【0181】(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(d)、(e)の調製)塩基プレカーサー化合物(7)64gおよび4-クロロフェニル(フェニル)スルfon化合物(9)[mp 90°C]16g、および花王(株)製界面活性剤デモールN 10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ の、塩基プレカーサー化合物と4-クロロフェニル(フェニル)スルfon化合物との固体微粒子共分散液(d)を得、また、4-クロロフェニル(フェニル)スルfon

化合物(9) 32g を用いて同様の共分散液(e)を得た。

【0182】

【化43】

化合物(9)

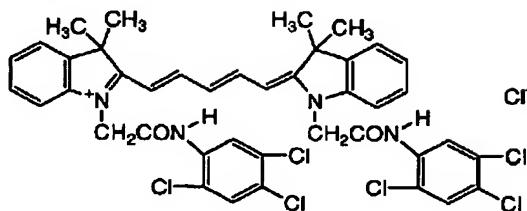


【0183】(染料固体微粒子分散液の調製) 下記シアニン染料化合物(10) 9.6g および (p)-アルキルベンゼンスルフォン酸ナトリウム 5.8g を蒸留水305ml と混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 μ mの染料固体微粒子分散液を得た。*

* 【0184】

【化44】

シアニン染料化合物(10)



【0184】(染料固体微粒子分散液の調製) 下記シアニン染料化合物(10) 9.6g および (p)-アルキルベンゼンスルフォン酸ナトリウム 5.8g を蒸留水305ml と混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 μ mの染料固体微粒子分散液を得た。*

【0185】

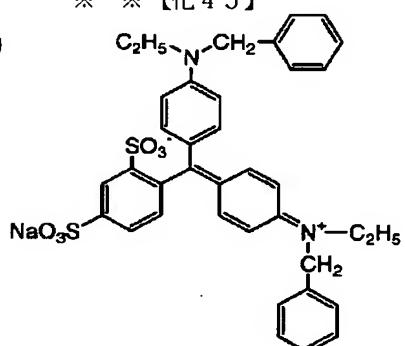
(ハレーション防止層塗布液の調製)

1. ゼラチン	17g
2. ポリアクリルアミド	9.6g
3. 上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液	70g
4. 上記染料の固体微粒子分散液	56g
5. ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ6.5 μ m)	1.5g
6. ポリエチレンスルフォン酸ナトリウム	2.2g
7. 下記青色染料化合物(11)	0.2g

【0186】

※※【化45】

青色染料化合物(11)



【0187】

8. H₂O

844ml

(パック面保護層塗布液の調製) 容器を40°Cに保温し、★【0188】

下記添加剤を加えて保護層塗布液とした。★

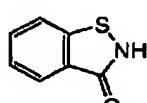
1. ゼラチン	50g
2. ポリスチレンスルフォン酸ナトリウム	0.2g
3. N,N'-エチレンビス(ビニルスルфонアセトアミド)	2.4g
4. t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルフォン酸ナトリウム	1g
5. C ₈ F ₁₇ SO ₃ K	32mg
6. C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(C ₂ H ₅)(CH ₂ CH ₂ O) ₄ (CH ₂) ₄ -SO ₃ Na	64mg
7. 化合物(12)	30mg

【0189】

★【0190】

【化46】

化合物(12)



★

8. H₂O

950ml

(ハレーション防止バック層の作成) 前記厚さが175 μ mの下塗り層を設けたポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)のバック側の面に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04 g/ m^2 となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1 g/ m^2 となるように同時に塗布乾燥し、ハレーション防止バック層を作成した。

【0191】パック層面と反対の面に下塗り面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した。

【0192】塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体の間隔を0.18mmに、減圧室の圧力を大気圧に対して392Pa 低く設定した。引き続くチリングゾーンでは、乾球温度が18°C、湿球温度が12°Cの風を30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、乾燥ゾーンにて、乾球温度が30°C、湿球温度が18°Cの乾燥風を200秒吹き当てて、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーンおよび乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は7m/secであった。

【0193】(融点の測定) 得られた分散物 (a) ~ (e) を低温乾固して、示差走査熱量計 (ULVAC 製 タイプ TA7000 型) により融点を測定し、塩基プ*

分散物	融点降低 (deg)	热消色性 (残%)	耐水性	備考
試料 1	(a)	0	38	×
試料 2	(b)	-8	2	○
試料 3	(c)	-13	0	○
試料 4	(d)	-10	2	○
試料 5	(e)	-16	0	○

【0198】本発明の試料は消色促進と耐水性向上の効果が明らかである。なお、上記試料2～5を635nm半導体レーザー感光計で熱現像感光材料を露光した後、感光材料を同様に120℃で20秒間処理（熱現像）したところ、優れた写真性能を有していた。

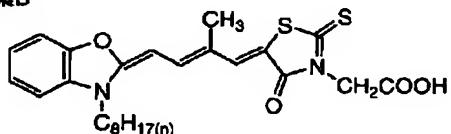
【0199】寒症例2

実施例1において、使用した分光増感色素Aを分光増感色素Bに等モル量でおきかえ、塩基プレカーサーの固体微粒子分散液および染料固体微粒子分散液を下記のとおりに変更した以外は同じにして熱現像感光材料試料を作成した。

[0200]

【化47】

【化 1-7】 分光增感色素B



【0201】(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液)

* レカーサー化合物単独の融点との差をとり、表 1 に示した。

【0194】(熱消色性の評価) 作成した熱現像感光材料の各試料を、特願平9-229684号の実施例の図1に示したプレートヒータ方式の熱現像装置10にてそれぞれ120℃20秒の熱現像を行い、乳剤面側の脱膜後にバック層の残色を660nmにおける吸光度を未処理の吸光度に対する割合(%)で評価した。表1に熱消色性として結果を示した。5%以下が好ましい。

10 【0195】(耐水性)作成した熱現像感光材料の各試料を同ようにプレートヒータ方式の熱現像機で120°C 20秒の熱現像を暗所で行い、未露光現像品を作成し、バック面上に水滴を1滴垂らして30秒放置後、軽く拭き取り、自然乾燥させた後、試料を乳白板を通した白色光で観察し、目視評価した。

[0196]

水滴跡が全く見えない・・・・・・・・・・・・○

水滴跡が少し見えるが気にならない・・・・△

水滴跡がはっきりわからぬ妨害になる。・・×

20 上記3段階で評価し、結果を表1に示した。

[0197]

[表1]

(f)、(g)の調製) 塩基プレカーサー化合物(7)64gおよびジフェニルスルфон化合物(8)10g、4-クロロ(フェニル)スルфон化合物(9)10g、および花王(株)製界面活性剤デモールN10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2μmの、塩基プレカーサー化合物とジフェニルスルфон化合物との固体微粒子共分散液(f)を得、また、ジフェニルスルfon化合物(8)14gおよび化合物(13)[mp147°C]14gを用いて同様の共分散液(g)を得た。

【0202】(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(h)、(i)の調製) 塩基プレカーサー化合物(7)64gおよび4-クロロフェニル(フェニル)スルフォン化合物(9)12g、化合物(13)12gおよび花王(株)製界面活性剤デモルN 10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2μmの、塩基プレカーサー化合物と4-クロロフェニル(フェニル)スルフォン化合物との固体微粒子分散液(h)を

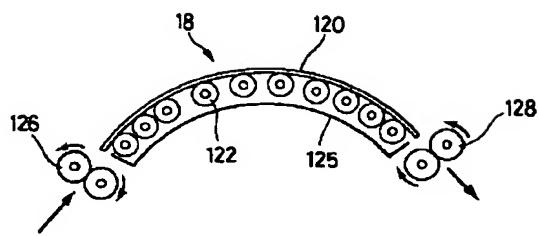
50 得、また、4-クロロフェニル(フェニル)スルfony化

【符号の説明】

18 热現像部
120 プレートヒータ
122 押えローラ

* 125 保温カバー
126 供給ローラ対
128 排出ローラ対
* 130 駆動ローラ

【図1】



【図2】

